

**Analyse der sequentiellen Photodissoziationsdynamik
von SCl_2 , PCl_3 , SPCl_3 und CH_3Br
mittels 3D-Imaging**

Vom Fachbereich für Chemie und Pharmazie
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Oliver Ott
aus Salzgitter-Lebenstedt

1. Referent: Prof. Dr. K.-H. Gericke
2. Referent: Jun.-Prof. Dr. P. J. Walla

eingereicht am: 10.02.2005

mündliche Prüfung (Disputation) am: 09.05.2005

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

SCHÄFER, L., GÖDECKE, N., OTT, O., MAUL, C., GERICKE, K.-H., SHTERNIN, P. S., ORLENKO, E. V., VASYUTINSKII, O. S. (2004), Recoil velocity-dependent spin-orbit state distribution of chlorine photofragments, *Chem. Phys.*, **301**, 213-224

Tagungsbeiträge

CHICHININ, A., GERICKE, K.-H., GÖDECKE, N., OTT, O., MAUL, C. (2002), Direct observation of three dimensional product momentum distribution of S_2Cl_2 and star-like molecules $SOCl_2$, $COCl_2$, $SCCl_2$ and PCl_3 , Stereodynamics of Chemical Reactions, 01.-06.12.2002, Alkmaar, Niederlande

OTT, O., GÖDECKE, N., SCHÄFER, L., GRUNENBERG, J., MAUL, C., GERICKE, K.-H., ORLENKO, E. V., VASYUTINSKII, O. S. (2002), Population of Spin-Orbit Energy States of the Halogen Atomic Fragments in Thiophosgene Photodissociation at 235 nm, Stereodynamics of Chemical Reactions, 01.-06.12.2002, Alkmaar, Niederlande

GÖDECKE, N., CHICHININ, A., GERICKE, K.-H., MAUL, C., OTT, O. (2003), Dreidimensionale Imaging Technik zur direkten Bestimmung der vollständigen Geschwindigkeitsverteilung von Photodissoziationsprodukten, 67. Physikertagung und AMOP-Frühjahrstagung der DPG, 24.-28.03.2003, Hannover, Deutschland

GÖDECKE, N., GERICKE, K.-H., MAUL, C., OTT, O. (2004), Vollständige Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren einzelner Photodissoziationsfragmente mittels 3D-Imaging, 68. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 22.-26.03.2004, München, Deutschland

GERICKE, K.-H., MAUL, C., OTT, O., CHICHININ, A. (2004), Competing Dissociation Dynamics of Chlorine Containing Molecules Using Three-Dimensional Imaging Techniques, Molec XV, International Conference on Dynamics of Molecular Systems, 05.-10.09.2004, Nunspeet, The Netherlands

OTT, O., MAUL, C., CHICHININ, A., GERICKE, K.-H. (2005), 3D-Imaging der Photodissoziation von Schwefeldichlorid, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 04.-09.03.2005, Berlin, Deutschland

meinen Eltern

Doch was Trübes ich auch dachte, dieses Tier mich lächeln machte,
immer noch, und also rollt' ich stracks mir einen Sessel her
und ließ die Gedanken fliehen, reihte wilde Theorien,
Phantasie an Phantasien: wie's wohl zu verstehen wär' –
wie dies grimme, ominöse Wesen zu verstehen wär',
wenn es krächzte »Nimmermehr.«

„Der Rabe“

VON EDGAR ALLAN POE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Typische Zerfallsprozesse.....	5
2.1	Der Zweikörperzerfall.....	5
2.2	Der Dreikörperzerfall.....	7
2.2.1	Der synchron konzertierte Dreikörperzerfall.....	8
2.2.2	Der sequentielle Dreikörperzerfall.....	10
2.2.3	Der asynchron konzertierte Dreikörperzerfall.....	12
2.3	Die Sekundärphotolyse.....	13
3	Die Anisotropie des Zerfalls.....	20
4	Molekülspektroskopie.....	25
4.1	Grundlagen.....	25
4.1.1	Intensitäten der Übergänge.....	27
4.1.2	Die elektronischen Niveaus.....	28
4.1.3	Die Schwingungsniveaus.....	29
4.1.4	Die Rotationsniveaus.....	31
4.2	Gruppentheorie.....	33
4.2.1	Bestimmung der Symmetrie von Molekülen.....	33
4.2.2	Verschwindende und nicht-verschwindende Integrale.....	35
5	Experiment.....	36
5.1	3D-Imaging.....	36
5.1.1	Das Vakuumsystem.....	37
5.1.2	Der Überschallmolekularstrahl.....	38
5.1.3	Das optische System.....	42
5.1.4	Das Massenspektrometer.....	43
5.1.5	Die zustandsselektive Ionisation.....	44
5.1.6	Der positionssensitive Detektor.....	50
5.1.7	Die Auswertungselektronik.....	52
5.1.8	Datenanalyse und -konvertierung.....	53
5.1.9	Charakterisierung des Molekularstrahles.....	56
5.2	Kühlfallendestillation von technischem Schwefeldichlorid.....	61
5.3	UV/Vis-Spektroskopie.....	64

6 Photodissoziation von Schwefeldichlorid bei 235 nm.....	66
6.1 Das Schwefeldichloridmolekül.....	66
6.2 Zerfallskanäle und Produkte.....	70
6.3 Besondere Experimentalbedingungen.....	75
6.4 Verzweigungsverhältnis.....	79
6.5 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter.....	80
6.6 Diskussion der Kanäle Ic, Ila und Ila'.....	85
6.7 Zusammenfassung.....	91
7 Sequentieller Zerfall von Phosphortrichlorid bei 235 nm.....	93
7.1 Das Phosphortrichloridmolekül.....	93
7.2 Zerfallskanäle und Produkte.....	96
7.3 Verzweigungsverhältnis.....	103
7.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter.....	105
7.5 Nicht-resonante Messungen.....	111
7.6 Zusammenfassung.....	113
8 Sequentieller Zerfall von Thiophosphorylchlorid bei 235 nm.....	114
8.1 Das Thiophosphorylchloridmolekül.....	114
8.2 Zerfallskanäle und Produkte.....	116
8.3 Verzweigungsverhältnis.....	122
8.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter.....	124
8.5 Messungen bei anderen Wellenlängen.....	129
8.6 Nicht-resonante Messungen.....	132
8.7 Zusammenfassung.....	133
9 Photodissoziation von Brommethan bei 231 nm.....	135
9.1 Motivation.....	135
9.2 Das Brommethanmolekül.....	135
9.3 Zerfallskanäle und Produkte.....	139
9.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter.....	148
9.5 Zusammenfassung.....	152
10 Abschließende Bemerkungen und Ausblick.....	153
Anhang A – Ausgewählte Charaktertafeln.....	155
Anhang B – Turbo-Pascal-Programme.....	157
Literaturverzeichnis.....	168

1 Einleitung

Nach wie vor ist die Untersuchung von Elementarreaktionen Gegenstand der Grundlagenforschung. Es werden zwar sowohl in den Laboratorien als auch im großen Maßstab von der Industrie komplexe chemische Reaktionen durchgeführt, die allerdings meistens nicht bis in das letzte Detail verstanden sind und auf Empirie beruhen. Das vollständige Verständnis eines Reaktionsmechanismus bedarf der Kenntnis der Hyperpotentialfläche des Reaktionssystems und des zurückgelegten Weges auf dieser Fläche, der sowohl die Art als auch den Zeitpunkt der Verteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade definiert.

Die hier vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Dynamik unimolekularer Fragmentationsprozesse liefern. Dieser Reaktionstyp besitzt beispielsweise entscheidende Bedeutung für Verbrennungsprozesse und für die Atmosphärenchemie, deren Teilbereich der Ozonchemie einen für das Leben auf der Erde überlebenswichtigen Aspekt bildet (DESSLER 2000).

Eine erste wichtige Information in bezug auf die Zerfallsmechanismen ergibt sich aus der Beantwortung der Frage nach den an der Reaktion beteiligten Substanzen. Hierfür ist es notwendig, spezifische Nachweismethoden zu besitzen. Seit dem Bau des ersten Lasers im Jahre 1960 ist die Anzahl spektroskopisch detektierbarer Substanzen mit einem immer größeren zugänglichen Wellenlängenbereich und zunehmender Laserleistung kometenhaft angestiegen. Auf dieser Basis sind unzählige Substanzen in bezug auf ihre elektronischen Zustände und Vibrations- und Rotationskonstanten charakterisiert worden (z. B. HERZBERG 1966, HUBER und HERZBERG 1979), so daß die exakten Edukt- und Produktzustände der zu untersuchenden Fragmentationsprozesse ermittelt werden können.

Ein weiterer Schritt besteht in der Bestimmung der kinetischen Energien der Fragmente. Hierzu sei die Photofragment-Translations-Spektroskopie (PTS) erwähnt. Sie beruht auf Flugzeitmessungen (TOF – time of flight) von nach Eintritt in das Massenspektrometer ionisierten Photofragmenten, die zuvor im Überschneidungsbereich von einem Molekular- und einem Laserstrahl erzeugt worden sind (BUSCH et al. 1970). Die fehlende Unterscheidung zwischen verschiedenen Produktzuständen und somit der internen Energien der Fragmente bilden einen Nachteil.

Durch zustandsselektive Ionisation der Fragmente am Entstehungsort kann dieser Nachteil eliminiert werden. Hierfür wird die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI – resonance enhanced multiphoton ionization) eingesetzt. Durch Flugzeitmessung der im elektrischen Feld beschleunigten Ionen wird so neben der im Ionisationsschritt selektierten internen Fragmentenergie die kinetische Energie erhalten. Diese REMPI-TOF-Technik bedarf eines zweiten Laser-

systems (Zweifarbensexperiment), es sei denn, daß Dissoziations- und Nachweiswellenlänge zusammenfallen (Einfarbensexperiment) (ASHFOLD und HOWE 1994, MAUL und GERICKE 1997).

Einen Ausschluß eventueller, den Ionenflug beeinflussender elektrischer Störfelder gelingt mit der HRTOF-Technik (high Rydberg time of flight), bei der der REMPI-Prozeß in zwei zeitlich und räumlich voneinander separierte Schritte aufgeteilt wird: Die Fragmente werden resonant in einen hochliegenden Rydberg-Zustand angeregt und verlieren erst bei Eintritt in das Massenspektrometer durch Feldionisation das Elektron (SCHNIEDER et al. 1990).

Gemeinsamer Nachteil aller Flugzeitmessungen ist, daß sie ausschließlich Auskunft über die absolute Geschwindigkeit oder die Geschwindigkeitskomponente entlang der Spektrometerachse geben. Um die vollständige dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten, sind Messungen unter verschiedenen Detektionsgeometrien und ansonsten konstanten Meßbedingungen durchzuführen. CHANDLER und HOUSTON (1987) haben die REMPI-TOF-Methode derart modifiziert, daß anstatt des Standardteilchendetektors ein positionssensitiver Detektor (PSD) zum Einsatz kommt. Es wird eine zweidimensionale Projektion der Fragmentgeschwindigkeiten erhalten (Photofragment Imaging). Die dreidimensionale Verteilung der Geschwindigkeiten kann, falls der untersuchte Prozeß Rotationssymmetrie in bezug auf eine zur Spektrometerachse senkrecht ausgerichtete Achse aufweist, mittels ABEL-Transformation (BRACEWELL 1986) oder andernfalls mittels fortgeschrittener Rekonstruktionsmethoden (EPPINK et al. 2003) aus einem einzigen 2D-Image erhalten werden. Die Weiterentwicklung des Photofragment Imagings zum Velocity Map Imaging durch Einsatz einer Ionenoptik hat zu einer verbesserten Energieauflösung der Methode geführt (EPPINK und PARKER 1997).

Alle bisher vorgestellten Methoden sind integral und benötigen der Rekonstruktion des dreidimensionalen Verhaltens. Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode, das 3D-Imaging, ist die erste direkte und differentielle Methode, die die vollständigen dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen zustandsselektiv nachgewiesenen Photofragmente bestimmt (CHICHININ et al. 2002, CHICHININ et al. 2003). Der prinzipielle Aufbau aus Molekularstrahl, Dissoziations- und REMPI-Nachweislasers und Massenspektrometers ist beibehalten worden. Neu ist die Kombination eines positionssensitiven Delay-Line-Detektors mit Flugzeitmessungen: Zwei der drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors ergeben sich aus der Auftreffposition des Ions auf dem positionssensitiven Detektor, die dritte Komponente aus der Flugzeit des jeweiligen Ions.

Der größte Vorteil des 3D-Imagings liegt sicherlich in seiner Direktheit: Es benötigt weder Annahmen in bezug auf die Fragmentationssymmetrie noch aufwendige Rekonstruktionsverfahren. Es können ebenfalls Effekte berücksichtigt werden, die zu einer Erniedrigung der Zylindersymmetrie des Zerfallsprozesses führen: Alignment der Muttermoleküle im Überschallmolekular-

strahl (AQUILANTI et al. 1999, PIRANI et al. 2001), Korrelation zwischen Geschwindigkeits- und Drehimpulsvektor (\vec{v}, \vec{J} -Korrelation) der Produkte (GERICKE et al. 1986, HOUSTON 1987, WHITAKER 1993, BRACKER et al. 1998) und die nicht-kugelförmige Ausdehnung des Laserfokus.

Alle bisher aufgezählten Methoden sind auf Zweikörperzerfälle des Moleküls ABC



mehr oder minder direkt anwendbar, wobei das 3D-Imaging die geeignetste Methode zu sein scheint. Durch Kenntnis der internen und kinetischen Energie eines Fragments lassen sich unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze für Energie und Impuls die Energiewerte des Partnerfragments ableiten. Im Falle des Dreikörperzerfalles



liegt eine komplexere Situation vor: Das Zerfallssystem ist erst vollständig bestimmt, wenn sowohl die internen als auch die kinetischen Energien zweier in derselben Elementarreaktion aus demselben Muttermolekül entstandener Fragmente bekannt sind (Koinzidenzmessung). Bisherige Koinzidenzmessungen besitzen den Nachteil der fehlenden Zustandsauflösung, so daß ausschließlich Systeme vermessen werden können, die dieser nicht bedürfen: Mehrkörperzerfälle zweifach positiv geladener Molekülkationen (FIELD und ELAND 1999), der laserinduzierte Dreikörperzerfall von neutralem H_3 (MÜLLER et al. 1999) u. a. In allen anderen Fällen muß auf den zustandsselektiven Nachweis nur eines Fragmentes pro einzelner Photodissoziation zurückgegriffen werden. Dazu müssen die zur Auswahl stehenden Dreikörperzerfallsmodelle in einem ersten Schritt anhand weniger, physikalisch sinnvoller Größen wie beispielsweise des Zerfallswinkels parametrisiert werden. Durch Anpassung der einzelnen Modelle an die Meßergebnisse kann in einem zweiten Schritt deren Eignung zur Charakterisierung der realen Prozesse überprüft werden (MAUL 1995, MAUL und GERICKE 1997, ROTH 2001).

Im Falle der sequentiellen Abfolge zweier Zweikörperzerfälle



liegt die Problematik ähnlich. Diese Fälle treten dann auf, wenn das molekulare Produkt AB der Primärphotolyse einer Sekundärphotolyse unterliegt. Können die aus der Primärphotolyse hervorgehenden Anteile des Meßergebnisses identifiziert werden, können durch die Sekundärphotolyse beschreibende Zerfallsmodelle Erkenntnisse über deren Charakteristika erhalten werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die verschiedenen Zerfallsmechanismen. Des weiteren enthält sie das notwendige Wissen zur Durchführung, Beurteilung und Auswertung der Experimente. Die Photodissoziationen der Chloratome freisetzenden Moleküle Schwefeldichlorid (SCl_2 , C_{2v} -Grundzustandssymmetrie), Phosphortrichlorid (PCl_3 , C_{3v} -Grundzustandssymmetrie) und Thiophosphorylchlorid ($SPCl_3$, C_{3v} -Grundzustandssymmetrie) sind untersucht worden. Während im

Fälle des SCl_2 in der Primärphotolyse der Hauptanteil an Chlorfragmenten entsteht, entstammen bei den beiden anderen Molekülen über 50% der Chlorfragmente aus sekundären und – im Falle des PCl_3 – auch aus tertiären Photolyseprozessen. Außerdem ist die photolytische Abspaltung atomaren Broms von Brommethan (CH_3Br) betrachtet worden. Die untersuchten Fragmentabspaltungen, nämlich von Chlor- und Bromatomen, sind aufgrund ihrer atmosphärenchemischen Relevanz im Ozonabbau gewählt worden. Dabei zählt Brommethan mit einem Ozonzerstörungspotential (ozone depletion potential) von $\text{ODP} = 0,4$ (WMO 1999) zu den Hauptquellen des stratosphärischen Broms, welches Ozon mit etwa 50fach höherer Effizienz als Chlor spaltet (STROH und KOLLER 2004). Mit einem kurzen Ausblick auf zukünftige Arbeiten schließt diese Arbeit.

2 Typische Zerfallsprozesse

Um Aussagen über den Ablauf der Photolyse von Molekülen treffen zu können, ist es notwendig, die Prinzipien von Zerfallsmechanismen zu verstehen. Es werden sowohl der Zweikörperzerfall als auch der Dreikörperzerfall als mögliche Photolyseprozesse vorgestellt. Hierzu wird im folgenden das Schicksal eines Moleküls ABC verfolgt, das in seine Fragmente A, B und C zerfällt. Hierbei stehen A, B und C sowohl für atomare als auch für molekulare Fragmente.

2.1 Der Zweikörperzerfall

Das Molekül ABC nimmt ein Photon der Energie $h\nu$ auf und erreicht einen elektronisch angeregten Zustand, den Übergangskomplex ABC^* . Falls die Hyperpotentialfläche des angeregten elektronischen Zustandes entlang der Bindung B-C repulsiven Charakter aufweist, dissoziiert diese Bindung und es werden die Fragmente AB und C gebildet (Abbildung 2-1):

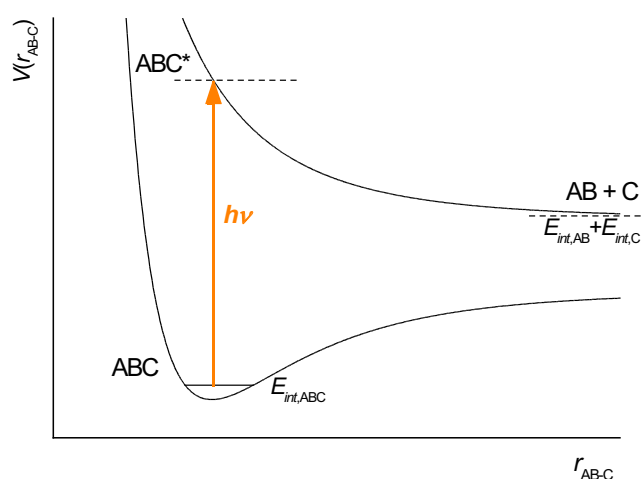


Abbildung 2-1 Schnitt durch zwei Hyperpotentialflächen des Moleküls ABC entlang der Bindung AB-C: Dargestellt ist eine Einphotonenanregung mit anschließendem Zerfall in die Fragmente AB und C. V beschreibt die potentielle Energie und r_{AB-C} den Abstand zwischen den Fragmenten AB und C.

Die Energiebilanz für den Zweikörperzerfall lautet unter Berücksichtigung der Energieerhaltung:

$$E_{\text{ü}b} = E_{\text{int, A B C}} + h\nu - D_{0, \text{A B}-\text{C}} = E_{\text{kin, A B}} + E_{\text{int, A B}} + E_{\text{kin, C}} + E_{\text{int, C}} \quad (2-2)$$

Hierbei wird eine Überschußenergie $E_{\text{ü}b}$ definiert, die sich aus der Energie des Photons $h\nu$ und der internen Energie des Eduktmoleküls $E_{\text{int, A B C}}$ abzüglich der benötigten Dissoziationsenergie $D_{0, \text{A B}-\text{C}}$ zusammensetzt. Diese Überschußenergie manifestiert sich nach dem Zerfall in den kinetischen und internen Energien $E_{\text{kin, }i}$ und $E_{\text{int, }i}$ der Fragmente $i = \text{A B}, \text{C}$.

Werden die Messungen im Überschallmolekularstrahl vorgenommen, kann Gleichung (2-2) vereinfacht werden. Da der Anteil der internen Energie des Eduktmoleküls aufgrund der Abkühlung im Molekularstrahl in bezug auf die anderen Energiebeiträge klein wird, kann dieser vernachlässigt werden:

$$E_{\text{ü}b} \simeq h\nu - D_{0, \text{A B}-\text{C}} \simeq E_{\text{kin, A B}} + E_{\text{int, A B}} + E_{\text{kin, C}} + E_{\text{int, C}} \quad (2-3)$$

Aufgrund der Gültigkeit der Impulserhaltung besteht eine Korrelation zwischen den kinetischen Energien der Fragmente $E_{\text{kin, A B}}$ und $E_{\text{kin, C}}$. Hierzu werden die Impulse \vec{p}_i der Fragmente im Schwerpunktsystem der Dissoziation betrachtet:

$$\vec{p}_{\text{A B C}} = \vec{p}_{\text{A B}} + \vec{p}_{\text{C}} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad -\vec{p}_{\text{C}} = \vec{p}_{\text{A B}} \quad (2-4)$$

Man erhält eine Proportionalität der kinetischen Fragmentenergien mit dem Quotienten ihrer Massen m_i als Proportionalitätsfaktor:

$$E_{\text{kin, C}} = \frac{m_{\text{A B}}}{m_{\text{C}}} \cdot E_{\text{kin, A B}} \quad (2-5)$$

Somit wird der gesamten Zerfallsprozeß charakterisiert, wenn nur von einem der entstehenden Fragmente die interne Energie und die kinetische Energie bestimmt werden. Dies ist der Fall bei der zustandsselektiven und geschwindigkeitsaufgelösten Detektion eines Fragmentes.

2.2 Der Dreikörperzerfall

Die Summenreaktionsgleichung für einen photoinduzierten Dreikörperzerfall lautet:



Daraus folgt für die Energiebilanz ohne Festlegung auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus:

$$E_{\text{üB}} = E_{\text{int, A BC}} + h\nu - D_{0, \text{A-B-C}} = E_{\text{kin, A}} + E_{\text{int, A}} + E_{\text{kin, B}} + E_{\text{int, B}} + E_{\text{kin, C}} + E_{\text{int, C}} \quad (2-7)$$

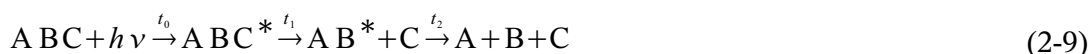
Wiederum ist eine Vernachlässigung der internen Energie des Eduktmoleküls zulässig, wenn die Messungen in einem Molekularstrahl erfolgen.

Der Impulserhaltungssatz für diesen Zerfallstypus lautet unter der Bedingung, daß der Schwerpunkt des Eduktmoleküls den Ursprung des Koordinatensystems bildet:

$$\vec{p}_{\text{ABC}} = \vec{p}_{\text{A}} + \vec{p}_{\text{B}} + \vec{p}_{\text{C}} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad -\vec{p}_{\text{C}} = \vec{p}_{\text{A}} + \vec{p}_{\text{B}} \quad (2-8)$$

Somit erfordert die vollständige Charakterisierung die Kenntnis der Impulsvektoren und der internen Energien von zwei aus demselben Dreikörperzerfall hervorgehenden Fragmenten. Experimentell wird hierzu eine ortsauflösende und zustandsselektive Meßmethode benötigt, die zwei koinzident gebildete Fragmente nachweist. Die Verwirklichung eines derartigen Detektors steht noch aus. Nichtsdestotrotz können durch Aufstellen von Zerfallsmodellen Aussagen über den Zerfallsmechanismus aus nicht-koinzidenten Messungen der Impulsvektoren und der korrelierenden internen Energien getroffen werden.

Als Unterscheidungskriterium zur Klassifikation der Dreikörperzerfallsmodelle dient die Reaktionskoordinate. Prinzipiell besteht ein Dreikörperzerfall aus drei Teilschritten: Erstens wird das Eduktmolekül ABC durch Aufnahme der Energie eines Photons zum Zeitpunkt t_0 angeregt, worauf zwei Bindungsbrüche zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 folgen.



Finden nun beide Bindungsbrüche innerhalb einer Rotationsperiode τ_{rot} des Intermediates AB^* statt, liegt ein konzertierter Zerfallsmechanismus vor. Ist andererseits das Zeitintervall $\Delta t = t_2 - t_1$ zwischen zwei Bindungsbrüchen länger als die Rotationsperiode τ_{rot} , spricht man von einem sequentiellen Mechanismus. Liegt ein konzertierter Mechanismus vor, ist eine weitere Fallunterscheidung vorzunehmen: Im Falle der Gleichzeitigkeit ($t_1 = t_2$) der Bindungsbrüche spricht man von einem synchronen Zerfall, ansonsten von einem asynchronen Zerfall. MAUL und GERICKE (1997) haben die „innere molekulare Uhr“ der Rotationsperiode des Intermediates als Klassifikationskriterium in Tabellenform aufgestellt:

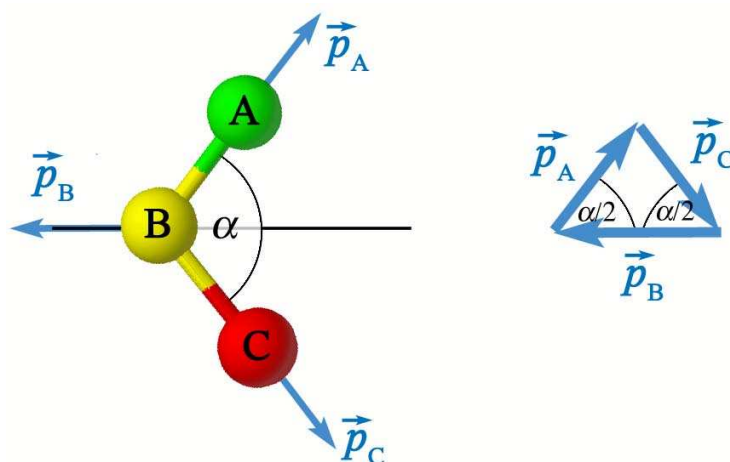
Tabelle [2-1] Klassifikation von Dreikörperzerfällen

	Zerfallsprozeß
$\Delta t / \tau_{rot} > 1$	sequentiell
$\Delta t / \tau_{rot} < 1$	konzertiert
$\Delta t / \tau_{rot} = 0$	synchron konzertiert
$0 < \Delta t / \tau_{rot} < 1$	asynchron konzertiert

Eine weitere Grundlage zur Unterscheidung zwischen den Zerfallsprozessen bietet die Vibrationsperiode. Die Problematik dieser Betrachtungsweise liegt jedoch einerseits in der im Vergleich zur Rotationsperiode kürzeren Vibrationsperiode und andererseits darin, daß die Rotation und nicht die Vibration zu einer Abnahme der räumlichen Anisotropie des Zerfalls führt (Kapitel 3).

2.2.1 Der synchron konzertierte Dreikörperzerfall

Der synchron konzertierte Dreikörperzerfall ist an zwei Bedingungen geknüpft: Erstens findet die Fragmentation des Moleküls ABC unter gleichzeitigem Bruch der Bindungen statt und zweitens erhalten die Fragmente A und C die gleichen Impulsbeträge ($|\vec{p}_A| = |\vec{p}_C|$). Infolgedessen bildet die Winkelhalbierende des Fragmentationswinkels α die Bewegungsachse für das Fragment B. Somit sind die Richtungen und Beträge der Fragmentimpulsvektoren bestimmt und alleiniger Parameter des synchron konzertierten Zerfalles ist der Fragmentationswinkel α , wie Abbildung 2-2 veranschaulicht.

**Abbildung 2-2** Synchron konzertierter Dreikörperzerfall

Nun können die kinetischen Fragmentenergien als Funktion von α bestimmt werden (MAUL 1995, MAUL und GERICKE 1997):

$$E_{kin,B} = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{m_B}{4\mu_{AC}} \left[1 + \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right]} \quad (2-10)$$

$$E_{kin,A} = \frac{\varepsilon}{4 \frac{m_A}{m_B} \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{m_A + m_C}{m_C}} \quad (2-11)$$

$$E_{kin,C} = \frac{\varepsilon}{4 \frac{m_C}{m_B} \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \frac{m_A + m_C}{m_A}} \quad (2-12)$$

Dabei bezeichnet $\varepsilon = E_{\ddot{u}b} - (E_{int,A} + E_{int,B} + E_{int,C})$ die kinetische Gesamtenergie und $\mu_{AC} = \frac{m_A m_C}{m_A + m_C}$ die reduzierte Masse der Teilchen A und C. Man erhält für die Fragmentationswinkel 0° und 180° die Grenzwerte für die kinetischen Energieverteilungen der Fragmente, i. e. die minimal und maximal möglichen kinetischen Fragmentenergien. Die Formeln sind Tabelle [2-2] zu entnehmen.

Tabelle [2-2] Kinetische Fragmentenergien für die Grenzfälle $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 180^\circ$

	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 180^\circ$
$E_{kin,B}$	$\varepsilon \cdot \frac{4\mu_{AC}}{m_B + 4\mu_{AC}}$	0
$E_{kin,A}$	$\varepsilon \cdot \frac{m_B}{m_A} \cdot \frac{\mu_{AC}}{m_B + 4\mu_{AC}}$	$\varepsilon \cdot \frac{m_C}{m_A + m_C}$
$E_{kin,C}$	$\varepsilon \cdot \frac{m_B}{m_C} \cdot \frac{\mu_{AC}}{m_B + 4\mu_{AC}}$	$\varepsilon \cdot \frac{m_A}{m_A + m_C}$

2.2.2 Der sequentielle Dreikörperzerfall

Der sequentielle Dreikörperzerfall kann als Abfolge zweier voneinander unabhängiger Zweikörperzerfälle angesehen werden. Initiiert wird dieser Prozeß durch einmalige Energiezufuhr in Form der Aufnahme eines Photons. Der

$$1. \text{ Schritt: } A B C + h \nu \xrightarrow{t_1} A B^* + C \quad (2-13)$$

läuft zum Zeitpunkt t_1 ab. Die interne Energie $E_{int,AB}$ des intermediären Fragmentes AB^* muß dabei über der Bindungsdissoziationsenergie $D_{0,A-B}$ von AB liegen, so daß der

$$2. \text{ Schritt: } A B^* + C \xrightarrow{t_2} A + B + C \quad (2-14)$$

stattfinden kann. Dies geschieht erst zu einem Zeitpunkt t_2 , an dem das Intermediat AB^* jedwede räumliche Information in bezug auf das Fragment C verloren hat.

Die mathematische Erfassung des Gesamtprozesses zerfällt in drei Teile: Begonnen wird mit der separaten Beschreibung der beiden Zweikörperzerfälle, gefolgt von der Rücktransformation der Schwerpunktskoordinaten des zweiten Zerfalles in das Laborsystem (MAUL 1995). Man erhält die folgenden observablen kinetischen Energien für die Fragmente A , B und C in eindeutiger Abhängigkeit von den zwei Parametern E_{AB} und γ :

$$E_{kin,C} = \frac{m_{AB}}{m_C} \cdot E_{kin,AB} = \frac{m_{AB}}{m_{ABC}} \cdot [E_{\bar{u}b} - (E_{int,AB} - D_{0,A-B}) - E_{int,C}] \quad (2-15)$$

$$E_{kin,A} = p_0(E_{int}) + M_{AB} \cdot E_{AB} + M_{\gamma} \cdot \cos \gamma \sqrt{p_2(E_{int}) + p_1(E_{int}) \cdot E_{AB} - E_{AB}^2} \quad (2-16)$$

$$E_{kin,B} = p'_0(E_{int}) + M'_{AB} \cdot E_{AB} + M'_{\gamma} \cdot \cos \gamma \sqrt{p_2(E_{int}) + p_1(E_{int}) \cdot E_{AB} - E_{AB}^2} \quad (2-17)$$

Dazu werden diese Größen und Abkürzungen benötigt:

$$- \text{ die Energiedeposition } E_{AB} = E_{int,AB} - D_{0,A-B} = E_{int,A} + E_{kin,A}^{SP} + E_{int,B} + E_{kin,B}^{SP} \quad (2-18)$$

mit den kinetischen Energien $E_{kin,i}^{SP}$ der Fragmente $i = A, B$ im Schwerpunktsystem von AB

- der zwischen der Flugrichtung \vec{v}_{AB} des Schwerpunktes von AB und der Richtung der Schwerpunktschwindigkeit \vec{v}_A^{SP} des Fragmentes A liegende Zerfallswinkel γ (Abbildung 2-3)

$$- \text{ die Überschußenergie } E_{\bar{u}b} = (E_{int,AB} - D_{0,A-B}) + E_{kin,AB} + E_{int,C} + E_{kin,C} \quad (2-19)$$

$$- p_0(E_{int}) = \frac{m_A \cdot m_C}{m_{AB} \cdot m_{ABC}} (E_{\bar{u}b} - E_{int,C}) - \frac{m_B}{m_{AB}} (E_{int,A} + E_{int,B}) \quad (2-20a)$$

$$-p'_{0}(E_{int}) = \frac{m_B \cdot m_C}{m_{A \cdot B} \cdot m_{A \cdot B \cdot C}} (E_{\bar{u}b} - E_{int,C}) - \frac{m_A}{m_{A \cdot B}} (E_{int,A} + E_{int,B}) \quad (2-20b)$$

$$-p_1(E_{int}) = E_{\bar{u}b} - E_{int,C} + E_{int,A} + E_{int,B} \quad (2-21)$$

$$-p_2(E_{int}) = (E_{int,A} + E_{int,B})(E_{int,C} - E_{\ddot{u}b}) \quad (2-22)$$

$$-M_{AB} = \frac{m_B}{m_{AB}} - \frac{m_A \cdot m_C}{m_{AB} \cdot m_{ABC}}, \quad M'_{AB} = \frac{m_A}{m_{AB}} - \frac{m_B \cdot m_C}{m_{AB} \cdot m_{ABC}} \quad (2-23)$$

$$-M_y = 2\sqrt{\frac{m_A \cdot m_B \cdot m_C}{m_{AB}^2 \cdot m_{ABC}}} = -M'_y \quad (2-24)$$

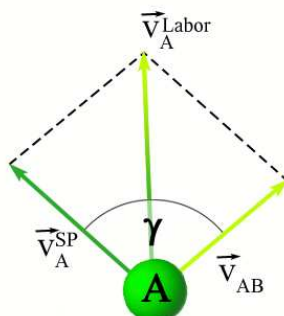


Abbildung 2-3 Bildung des observablen Geschwindigkeitsvektors \vec{v}_A^{Labor} von Fragment A aus dem Vektor der Schwerpunksbewegung des Fragmentes AB (resultiert aus dem ersten Zerfallsschritt) und dem Geschwindigkeitsvektor von A im Schwerpunktsystem von AB (aus dem zweiten Zerfallsschritt)

Aufgrund der Gleichverteilung des Winkels γ in der Zerfallsebene bzw. im Zerfallsraum stellt die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiedeposition E_{AB} den einzigen den sequentiellen Dreikörperzerfall charakterisierenden Parameter dar.

Von weiterem Interesse sind nun die maximalen kinetischen Energien der Fragmente A, B und C. Das Teilchen C erhält dann die maximale kinetische Energie, wenn die aus dem ersten Zerfall hervorgehenden Fragmente minimale interne Energien ($E_{int\,A\,B}^{min}=D_{0\,A-B}$, $E_{int\,C}^{min}=0$) aufweisen:

$$E_{kin,C}^{max} = \frac{m_{AB}}{m_{ABC}} \cdot E_{ib} \quad (2-25)$$

Um die Extrema der Gleichungen (2-16) und (2-17) aufzufinden, müssen diese nach der Energie-deposition E_{AB} differenziert werden. Außerdem müssen die internen Energien der drei Fragmente A, B und C null betragen. So erhält man im Falle der Vorwärtsstreuung, d. h. der gleichen Ausrichtung der Schwerpunktsgeschwindigkeiten der Teilchen AB und A bzw. B, die maximale kinetische

Energie für A bzw. B ($\gamma = 0^\circ$), im Falle der Rückwärtsstreuung die minimale kinetische Energie ($\gamma = 180^\circ$):

$$E_{AB}^{max/min}(A)(\gamma=0^\circ, 180^\circ) = \frac{E_{\ddot{u}b}}{2} \cdot \left(1 \pm \sqrt{\frac{M_{AB}^2}{M_\gamma^2 + M_{AB}^2}} \right) \quad (2-26a)$$

$$E_{AB}^{max/min}(B)(\gamma=0^\circ, 180^\circ) = \frac{E_{\ddot{u}b}}{2} \cdot \left(1 \pm \sqrt{\frac{M_{AB}'^2}{M_\gamma'^2 + M_{AB}'^2}} \right) \quad (2-26b)$$

Dabei bedeuten $E_{AB}^{max/min}(A)$ und $E_{AB}^{max/min}(B)$ diejenigen Energiedepositionen, für die die Extrema der kinetischen Energien der Fragmente A und B erhalten werden. Es ergeben sich daraus für den Fall, daß die internen Energien aller drei Fragmente A, B und C null betragen, die folgenden, einfach zu berechnenden Maximalwerte:

$$E_{kin,A}^{max} = \frac{m_B + m_C}{m_{ABC}} \cdot E_{\ddot{u}b} \quad (2-27)$$

$$E_{kin,B}^{max} = \frac{m_A + m_C}{m_{ABC}} \cdot E_{\ddot{u}b} \quad (2-28)$$

2.2.3 Der asynchron konzertierte Dreikörperzerfall

Der asynchron konzertierte Dreikörperzerfall besteht ebenso wie der sequentielle Zerfall aus zwei Zerfallsschritten. Daraus folgt eine formal identische Beschreibung des asynchron konzertierten Prozesses. Allerdings sind die Teilschritte nicht mehr unabhängig voneinander zu betrachten, da das Unabhängigkeitskriterium $\tau_{rot} \geq \Delta t$ nicht erfüllt wird. Infolgedessen wird der für den sequentiellen Zerfall definierte Zerfallswinkel γ derart eingeschränkt, daß die Wahrscheinlichkeit seiner Realisierung nicht gleichverteilt, sondern durch die Geometrie des ersten Zerfallsschrittes bestimmt wird. Somit werden zur vollständigen Beschreibung des asynchron konzertierten Dreikörperzerfalles zwei Parameter benötigt: die Energiedeposition E_{AB} und der Zerfallswinkel γ .

2.3 Die Sekundärphotolyse

Die aus den bisherigen Zerfallsprozessen hervorgehenden Fragmente können sowohl atomarer als auch molekularer Natur sein. Tritt nun ein molekulares Fragment als Zerfallsprodukt auf, so kann dieses im Rahmen eines weiteren Photolyseprozesses, der Sekundärphotolyse, dissoziiert werden. Bedingung hierfür ist, daß dieses Fragment sich in einem Zustand befindet, der die eingestrahnten Lichtquanten absorbiert. Im weiteren Verlauf wird ausschließlich die sequentielle Abfolge von zwei separaten Zweikörperzerfällen, induziert durch zwei Lichtquantenabsorptionen zu den Zeitpunkten t_{01} und t_{02} , als wahrscheinlichster Fall von Primär- und Sekundärphotolyse untersucht, der in Abbildung 2-4 dargestellt ist.

Die prinzipielle mathematische Erfassung für dieses Zerfallsmodell gleicht dem sequentiellen Dreikörperzerfall. Im weiteren müssen jedoch einige Modifikationen für die spezifische Fallanpassung durchgeführt werden.

Als Ausgangspunkt sollen wiederum die Reaktionsgleichungen dienen:



Der erste Zweikörperzerfall wird mit den in Kapitel 2.1 dargelegten Überlegungen hinreichend beschrieben und die kinetische Energie des Fragmentes C ist einfach durch Gleichung (2-5) gegeben. Für die auf die entstehenden Fragmente AB und C übertragene Überschußenergie $E_{\text{üb}1}$ des ersten Zerfalls ergibt sich:

$$E_{\text{üb}1} = E_{\text{kin}, AB} + E_{\text{int}, AB} + E_{\text{kin}, C} + E_{\text{int}, C} = E_{\text{int}, ABC} + h \nu - D_{0, AB-C} \quad (2-31)$$

Wird der zweite Zweikörperzerfall im Schwerpunktsystem des Intermediates AB betrachtet, erhält man analog die Überschußenergie $E_{\text{üb}2}$ zuzüglich der zur Verfügung stehenden internen Energie $E_{\text{int}, AB}$ aus dem ersten Zerfall. Diese Summe enthält allerdings ausschließlich die kinetischen Energiebeiträge $E_{\text{kin}, A}^{\text{SP}}$ und $E_{\text{kin}, B}^{\text{SP}}$ der Fragmente A und B bezogen auf das Schwerpunktsystem von AB:

$$E_{\text{int}, AB} + E_{\text{üb}2} = E_{\text{int}, AB} + h \nu - D_{0, A-B} = E_{\text{kin}, A}^{\text{SP}} + E_{\text{int}, A} + E_{\text{kin}, B}^{\text{SP}} + E_{\text{int}, B} \quad (2-32)$$

$E_{\text{üb}2}$ kann auch negative Werte annehmen, wenn die Dissoziationsenergie $D_{0, A-B}$ des zweiten Zerfalls größer als die Photonenenergie $h \nu$ ist. In diesem Fall entscheidet die interne Energie $E_{\text{int}, AB}$ eines jeden Fragmentes AB, ob es der Sekundärphotolyse unterliegt.

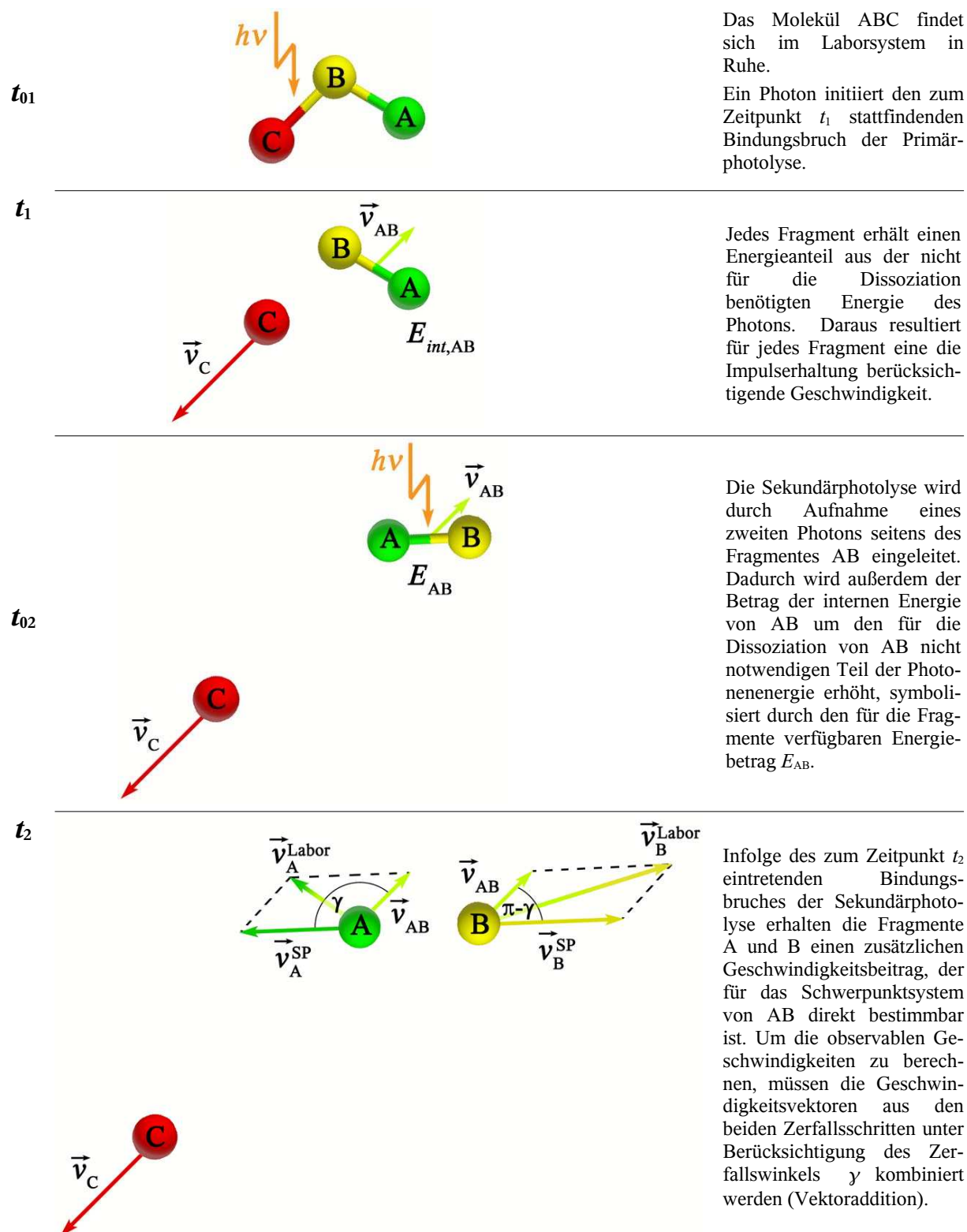


Abbildung 2-4 Zeitlicher Ablauf von Primär- und Sekundärphotolyse mit den charakteristischen Größen ohne interne Energien der Endfragmente

Um die observablen kinetischen Energien der Fragmente A und B im Laborsystem zu erhalten, muß die vektorielle Addition der Schwerpunktsbewegung \vec{v}_{AB} des intermediären Moleküls AB aus dem ersten Zweikörperzerfall und der Geschwindigkeit \vec{v}_A^{SP} bzw. \vec{v}_B^{SP} im Schwerpunktsystem von AB durchgeführt werden (Abbildung 2-3). Formal gleichen die Lösungen den Bestimmungsgleichungen (2-16) und (2-17) für die kinetischen Energien der Fragmente A und B aus dem sequentiellen Dreikörperzerfall. Der Unterschied der hier betrachteten Sekundärphotolyse zum sequentiellen Dreikörperzerfall liegt in folgenden zwei Energiewerten:

- i. Die Überschußenergie $E_{üb}$ ergibt sich als Summe der Überschußenergien $E_{üb1}$ und $E_{üb2}$ aus den zwei Zweikörperzerfällen:

$$E_{üb} = E_{üb1} + E_{üb2} = E_{int, ABC} + 2h\nu - D_{0, AB-C} - D_{0, A-B} \quad (2-33)$$

- ii. Da dem ersten Zerfallsschritt nur die Energie $h\nu$ eines Photon und nicht die gesamte zugeführte Photonenenergie von $2h\nu$ zur Verfügung steht, muß die Bestimmungsgleichung für die Energiedeposition E_{AB} angeglichen werden:

$$E_{AB} = E_{int, AB} + E_{üb2} = E_{int, A} + E_{kin, A}^{SP} + E_{int, B} + E_{kin, B}^{SP} \quad (2-34a)$$

Eine weitere Konsequenz der Sekundärphotolyse liegt in der Einschränkung des Definitionsbereiches der Energiedeposition:

$$E_{int, AB}^{min} + E_{üb2} \leq E_{AB} \leq E_{üb} \quad (2-34b)$$

$E_{int, AB}^{min}$ gibt die minimale interne Energie von AB an, bei der die Sekundärphotolyse noch abläuft. Im Falle eines positiven $E_{üb2}$ -Wertes ist $E_{int, AB}^{min}$ gleich null. Andernfalls gilt

$$E_{int, AB}^{min} = -E_{üb2}.$$

Eine schematische Darstellung der wichtigsten Energien der Sekundärphotolyse zeigt Abbildung 2-5.

Die maximale kinetische Energie des Fragmentes C erhält man mit folgender Gleichung:

$$E_{kin, C}^{max} = \frac{m_{AB}}{m_{ABC}} E_{üb1} \quad (2-35)$$

Wenn die aus (2-26) folgenden Werte E_{AB}^{max} innerhalb des gültigen Definitionsbereiches (2-34b) für die Energiedeposition liegen, werden die maximalen kinetischen Energien der Fragmente A und B analog zum sequentiellen Dreikörperzerfall mittels der Gleichungen (2-27) und (2-28) ermittelt. Andernfalls nimmt jede den Definitionsbereich überschreitende Energie E_{AB}^{max} den Wert der unteren Grenze an ($E_{AB}^{max} = E_{int, AB}^{min} + E_{üb2}$). Dieser ist unter Berücksichtigung eines Zerfallswinkels von $\gamma = 0^\circ$ in die entsprechende Beziehung (2-16) bzw. (2-17) einzusetzen.

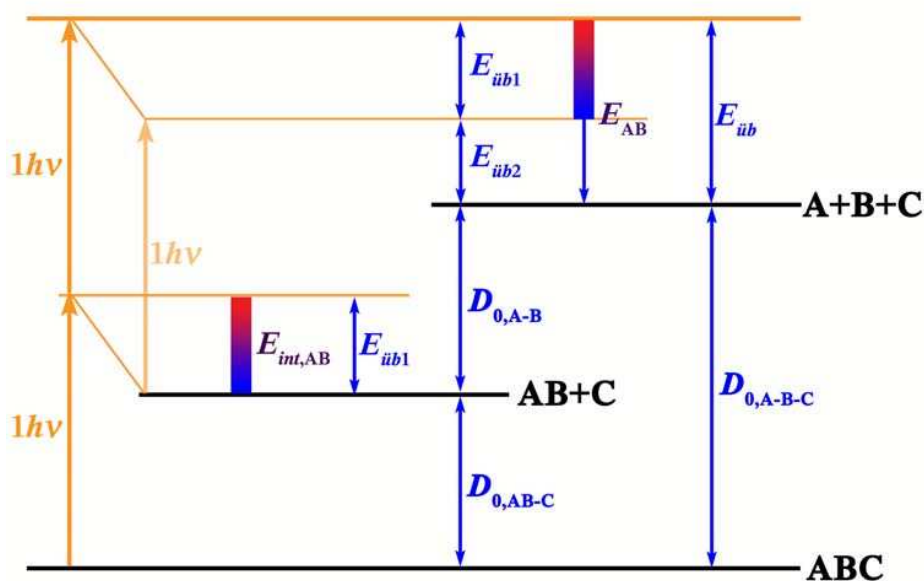


Abbildung 2-5 Schematisches Energieniveaudiagramm der Sekundärphotolyse: Dargestellt sind die Energien der beiden die Zweikörperzerfälle einleitenden Photonen $h\nu$, die auftretenden Dissoziationsenergien D_0 und die Überschußenergien $E_{\text{ü}b}$ beider Teilschritte für $E_{\text{ü}b2} > 0$. Der Farbverlauf symbolisiert den Bereich möglicher interner Energien $E_{\text{int,AB}}$ des Intermediates AB. Diese Schwankungsbreite wird auf die Energiedeposition E_{AB} übertragen.

Von weiterem Interesse ist der Zusammenhang zwischen den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der kinetischen Energien $P_E(E_{\text{kin,A}})$, $P_E(E_{\text{kin,B}})$ und $P_E(E_{\text{kin,C}})$ der einzelnen Fragmente, i. e. der Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte kinetische Energie zu beobachten. Die Verteilungen der kinetischen Energien können direkt aus den Verteilungen der den Zerfall charakterisierenden Parameter abgeleitet werden (MAUL 1995). Im Falle der Sekundärphotolyse sind dies zwei Parameter: die Energiedeposition E_{AB} und der Zerfallswinkel γ .

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Zerfallswinkels $P_\gamma(\gamma)$ läßt sich einfach bestimmen: Es handelt sich grundsätzlich für den betrachteten Fall um eine Gleichverteilung, da beide Zerfallsschritte voneinander unabhängig sind und somit jeder Zerfallswinkel γ gleich wahrscheinlich ist. Wird ein dreiatomiges „kaltes“ Molekül dissoziiert, findet der Zerfall in einer Ebene statt, so daß die Verteilung $P_\gamma(\gamma)$ im zweidimensionalen Fall einen konstanten Wert c_γ annimmt. Für alle anderen Fälle, die im dreidimensionalen Raum zu betrachten sind, lautet die Verteilung $P_\gamma(\gamma) = \frac{1}{2} \sin \gamma$.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiedeposition $P_{\text{AB}}(E_{\text{AB}})$ ist in den meisten Fällen nicht so einfach zugänglich. Da die der Sekundärphotolyse unterliegenden Moleküle AB ausschließlich als Intermediat auftreten, sind deren Energieverteilungen meßtechnisch nicht direkt

zugänglich. Durch Kenntnis der kinetischen Energieverteilung des Partnerfragmentes C in diskreten Zuständen interner Energie bietet sich jedoch die Möglichkeit, die interne Energieverteilung $P_E(E_{int,AB})$ unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze zu bestimmen:

$$P_E(E_{int,AB}) = P_E(E_{kin,C}(E_{int,AB})) \cdot \left| \frac{\partial E_{kin,C}}{\partial E_{int,AB}}(E_{int,AB}) \right| \quad (2-36a)$$

wobei die Funktion $E_{kin,C}(E_{int,AB})$ direkt aus den Gleichungen (2-31) und (2-5) abgeleitet werden kann. Aus dem direkten Zusammenhang (2-34a) zwischen der internen Energie des Fragmentes AB und der Energiedeposition ergibt sich die gesuchte Verteilung der Energiedeposition:

$$P_{AB}(E_{AB}) = P_E(E_{int,AB}(E_{AB})) \quad (2-36b)$$

Ist die Verteilung $P_{AB}(E_{AB})$ meßtechnisch unzugänglich, kann eine GAUSSSche Normalverteilung als sinnvolle Näherung genutzt werden:

$$P_{AB}(E_{AB}) \approx e^{-\frac{(E_{AB} - E_{AB,Zentrum})^2}{2 \Delta E_{AB}^2}} \quad (2-37)$$

Aus dieser erhält man dann als Fitparameter den Schwerpunkt der Energieverteilung $E_{AB,Zentrum}$ und eine charakteristische Breite ΔE_{AB} .

Nach der vollständigen Definition der Parameterverteilungen erfolgt die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung mittels folgender Gleichungen:

$$P_E(E_{kin,A}) = \frac{\int_{a(E_{kin,A}) - \sqrt{a(E_{kin,A})^2 + b(E_{kin,A})}}^{a(E_{kin,A}) + \sqrt{a(E_{kin,A})^2 + b(E_{kin,A})}} \frac{P_{AB}(E_{AB}) \cdot P_Y(\gamma)}{\sqrt{-E_{AB}^2 + 2a(E_{kin,A}) \cdot E_{AB} + b(E_{kin,A})}} dE_{AB} \quad (2-38)$$

$$P_E(E_{kin,B}) = \frac{\int_{a'(E_{kin,B}) - \sqrt{a'(E_{kin,B})^2 + b'(E_{kin,B})}}^{a'(E_{kin,B}) + \sqrt{a'(E_{kin,B})^2 + b'(E_{kin,B})}} \frac{P_{AB}(E_{AB}) \cdot P_Y(\gamma)}{\sqrt{-E_{AB}^2 + 2a'(E_{kin,B}) \cdot E_{AB} + b'(E_{kin,B})}} dE_{AB} \quad (2-39)$$

$$P_E(E_{kin,C}) = P_{AB}(E_{AB}(E_{kin,C})) \cdot \frac{m_{ABC}}{m_{AB}} \quad (2-40)$$

für die folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$a(E_{kin,A}) = \frac{M_Y^2 \cdot p_1(E_{int}) + 2 M_{AB} \cdot [E_{kin,A} - p_0(E_{int})]}{2(M_Y^2 + M_{AB}^2)} \quad (2-41a)$$

$$a'(E_{kin,B}) = \frac{M_Y'^2 \cdot p_1(E_{int}) + 2 M'_{AB} \cdot [E_{kin,B} - p'_0(E_{int})]}{2(M_Y'^2 + M_{AB}'^2)} \quad (2-41b)$$

$$b(E_{kin,A}) = \frac{M_y^2 \cdot p_2(E_{int}) - [E_{kin,A} - p_0(E_{int})]}{M_y^2 + M_{AB}^2} \quad (2-42a)$$

$$b'(E_{kin,B}) = \frac{M_y'^2 \cdot p_2(E_{int}) - [E_{kin,B} - p'_0(E_{int})]}{M_y'^2 + M_{AB}'^2} \quad (2-42b)$$

Aufgrund der Integration über E_{AB} muß der Zerfallswinkel γ als Funktion der Energiedeposition angegeben werden:

$$\gamma(E_{AB}, E_{kin,A}) = \arccos \left(\frac{E_{kin,A} - p_0(E_{int}) - M_{AB} \cdot E_{AB}}{M_y \sqrt{p_2(E_{int}) + p_1(E_{int}) \cdot E_{AB} - E_{AB}^2}} \right) \quad (2-43a)$$

$$\gamma(E_{AB}, E_{kin,B}) = \arccos \left(\frac{E_{kin,B} - p'_0(E_{int}) - M'_{AB} \cdot E_{AB}}{M_y' \sqrt{p_2(E_{int}) + p_1(E_{int}) \cdot E_{AB} - E_{AB}^2}} \right) \quad (2-43b)$$

Eine analytische Lösung der Integrale (2-38) und (2-39) existiert ausschließlich für zwei Extremfälle der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiedeposition:

- i. für die Gleichverteilung $P_{AB}(E_{AB}) = \text{konstant}$ im Definitionsbereich von E_{AB}
- ii. für die Deltafunktion $P_{AB}(E_{AB}) = \delta(E_{AB} - E_{AB,Zentrum})$

Im weiteren wird nur der Fall ii. betrachtet, da dieser als Ausgangspunkt für die numerische Bestimmung der gesuchten Wahrscheinlichkeiten aus beliebigen Verteilungen der Energiedeposition dient.

Geht die Verteilung der Energiedeposition $P_{AB}(E_{AB})$ in eine Deltafunktion über, entspricht dies dem Grenzfall der gegen null strebenden Breite der Parameterverteilung ($\Delta E_{AB} \rightarrow 0$). Dies hat zur Folge, daß die Integrale (2-38) und (2-39) zusammenbrechen, so daß folgende analytische Lösungen für die kinetischen Energieverteilungen der Fragmente A und B erhalten werden:

$$P_E(E_{kin,A}) \propto \frac{P_\gamma(\gamma)}{\sqrt{-E_{AB}^2 + 2a(E_{kin,A}) \cdot E_{AB} + b(E_{kin,A})}} \quad (2-44a)$$

$$P_E(E_{kin,B}) \propto \frac{P_\gamma(\gamma)}{\sqrt{-E_{AB}^2 + 2a'(E_{kin,B}) \cdot E_{AB} + b'(E_{kin,B})}} \quad (2-44b)$$

Mittels dieser Gleichungen werden nun eine ausreichende Anzahl i_{gesamt} an kinetischen Energieverteilungen $P_{E,i}(E_{kin,A})$ für feste $E_{AB,i}$ -Werte berechnet. Beispiele für deren Funktionsverlauf geben die Abbildungen 2-6 und 2-7. Durch Gewichtung einer jeden normierten Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{E,i}(E_{kin,A})$ mit der Wahrscheinlichkeit $P_{AB}(E_{AB,i})$, daß der Wert $E_{AB,i}$ realisiert wird, und anschließende Aufsummierung der gewichteten Wahrscheinlichkeitsverteilungen gelangt man zu den gesuchten Verteilungen der kinetischen Energie $P_E(E_{kin,A})$ des Fragmentes A ausgehend von

einer beliebigen Verteilung der Energiedeposition:

$$P_E(E_{kin,A}) \approx \sum_i P_{AB}(E_{AB,i}) \cdot P_{E,i}(E_{kin,A}) \quad (2-45)$$

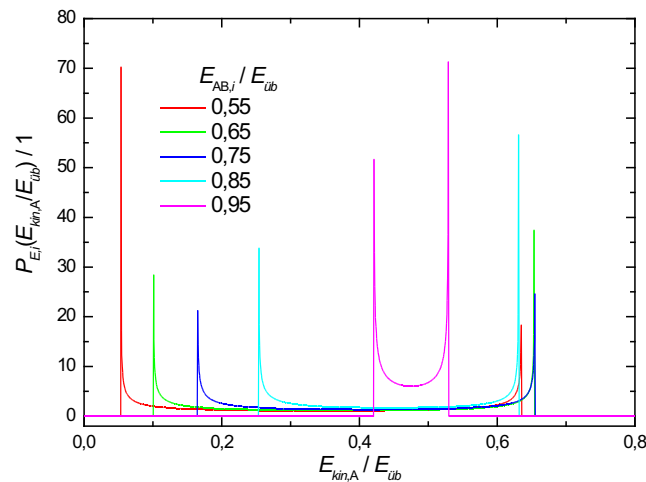


Abbildung 2-6 Wahrscheinlichkeitsverteilungen der kinetischen Energie des Fragmentes A nach (2-45a) für diskrete Werte der Energiedeposition im zweidimensionalen Fall des Zerfalls in einer Ebene mit $P_\gamma(\gamma) = \text{konstant}$ und einem Definitionsbereich der Energiedeposition von $0,55 \cdot E_{\text{ub}} \leq E_{AB} \leq E_{\text{ub}}$

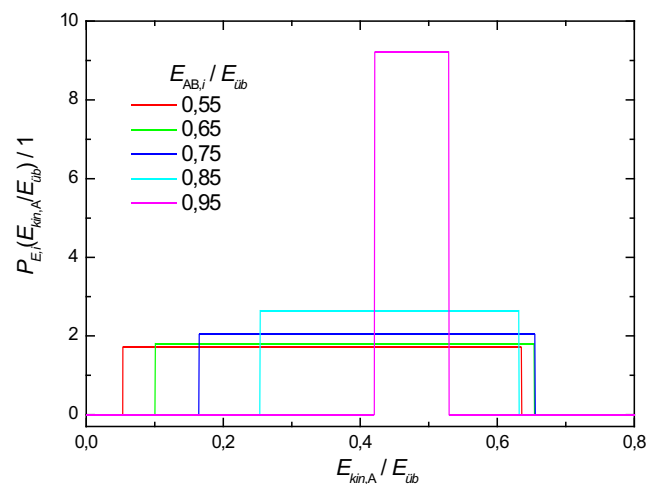


Abbildung 2-7 Wahrscheinlichkeitsverteilungen der kinetischen Energie des Fragmentes A nach (2-45a) für diskrete Werte der Energiedeposition im dreidimensionalen Fall des Zerfalls im Raum mit $P_\gamma(\gamma) = \frac{1}{2} \sin \gamma$ und einem Definitionsbereich der Energiedeposition von $0,55 \cdot E_{\text{ub}} \leq E_{AB} \leq E_{\text{ub}}$

3 Die Anisotropie des Zerfalls

Die Anregungswahrscheinlichkeit $P_T(\theta_{\vec{\mu}, \vec{E}})$ eines Moleküls ist abhängig von dem Winkel $\theta_{\vec{\mu}, \vec{E}}$, den das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und der elektrische Feldvektor \vec{E} linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung einschließen. Eine parallele Ausrichtung beider Größen führt zur größten Übergangswahrscheinlichkeit, die mit $\cos^2 \theta_{\vec{\mu}, \vec{E}}$ abnimmt:

$$P_T(\theta_{\vec{\mu}, \vec{E}}) \propto |\vec{\mu} \cdot \vec{E}|^2 = \vec{\mu}^2 \cdot \vec{E}^2 \cos^2 \theta_{\vec{\mu}, \vec{E}} \quad (3-1)$$

Mündet die Anregung des Moleküls in dessen Dissoziation, so besteht bedingt durch die Molekülgeometrie ebenfalls eine Korrelation zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} (Abbildung 3-1).

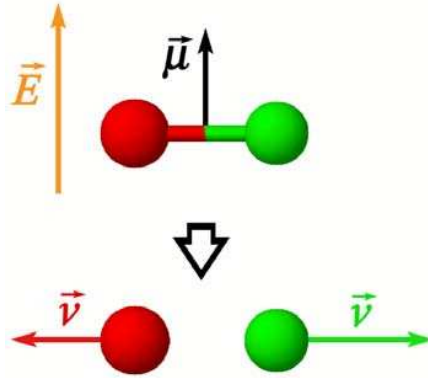


Abbildung 3-1 $\vec{E} - \vec{\mu} - \vec{v}$ -Korrelation: Wird ein molekulares Gas linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, werden vorwiegend diejenigen Moleküle (hier: $C_{\infty v}$ -Symmetrie) angeregt, deren Übergangsdipolmoment parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet sind. Ist der angeregte Zustand dissoziativ, folgt aus der Korrelation des Übergangsdipolmomentes mit den Geschwindigkeitsvektoren der Fragmente ebenfalls eine Korrelation des elektrischen Feldvektors mit den Geschwindigkeitsvektoren (hier: $\vec{E} \parallel \vec{\mu} \wedge \vec{\mu} \perp \vec{v} \Rightarrow \vec{E} \perp \vec{v}$).

Diese Korrelation hat eine anisotrope Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}, \varphi_{\vec{v}, \vec{E}})$ der Geschwindigkeitsvektoren der Fragmente im Raum zur Folge. Mathematisch lässt sich die $\vec{E} - \vec{v}$ -Korrelation für eine konstante Geschwindigkeit ($|\vec{v}| = \text{konstant}$) mittels folgender zylindersymmetrischer Verteilungsfunktion beschreiben (ZARE 1972, HOUSTON 1987):

$$P(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}, \varphi_{\vec{v}, \vec{E}}) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta_{\vec{v}, \vec{E}}) \right] \quad (3-2a)$$

mit dem Polarwinkel $\theta_{\vec{v}, \vec{E}}$ und dem Azimuthalwinkel $\varphi_{\vec{v}, \vec{E}}$ zwischen dem die Hauptachse der

Verteilung bildenden Polarisationsvektor \vec{E} und den Geschwindigkeitsvektoren \vec{v} der Fragmente. Der Anisotropieparameter β charakterisiert die Winkelverteilung. $P_2(x)$ steht für das Legendre-Polynom zweiter Ordnung $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$. Gleichung (3-2a) sei normiert, so daß gilt:

$$\int_0^\pi \sin \theta_{\vec{v}, \vec{E}} d\theta_{\vec{v}, \vec{E}} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{v}, \vec{E}} P(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}, \varphi_{\vec{v}, \vec{E}}) = 1 \quad (3-2b)$$

Durch Integration über $\varphi_{\vec{v}, \vec{E}}$ erhält man die theoretische Verteilungsfunktion $P_{th}(\theta_{\vec{v}, \vec{E}})$ in Abhängigkeit vom Polarwinkel:

$$P_{th}(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}) = \frac{1}{2} \sin \theta_{\vec{v}, \vec{E}} \left[1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta_{\vec{v}, \vec{E}}) \right] \quad (3-3a)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\int_0^\pi P_{th}(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}) d\theta_{\vec{v}, \vec{E}} = 1 \quad (3-3b)$$

Der Anisotropieparameter β besitzt einen Definitionsbereich von -1 bis +2. Nimmt der β -Parameter den Wert null an, liegt eine isotrope Verteilung der Fragmente vor. Jede beliebige Flugrichtung besitzt für ein gebildetes Fragment gleiche Wahrscheinlichkeit, so daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\theta_{\vec{v}, \vec{E}}, \varphi_{\vec{v}, \vec{E}})$ die Form einer Kugel annimmt. Findet der Zerfall hingegen parallel zum die Hauptachse des Zerfalls bildenden Polarisationsvektor \vec{E} statt, erhält man eine „hantelförmige“ Verteilung der Fragmente mit der größten Wahrscheinlichkeit entlang der Hauptachse. Der β -Parameter beträgt für diese Verteilung zwei. Ein anderer Grenzfall beschreibt den orthogonalen Zerfall: Senkrecht zur Hauptachse ausgerichtete Moleküle werden dissoziiert, deren Fragmente sich gleichmäßig in einer zur Hauptachse senkrecht liegenden Ebene ausbreiten. Es resultiert eine „donutförmige“ Verteilung mit einem β -Parameter von minus eins. In Abbildung 3-2 sind alle interessanten Darstellungen für die drei vorgestellten Werte des β -Parameters zusammengestellt.

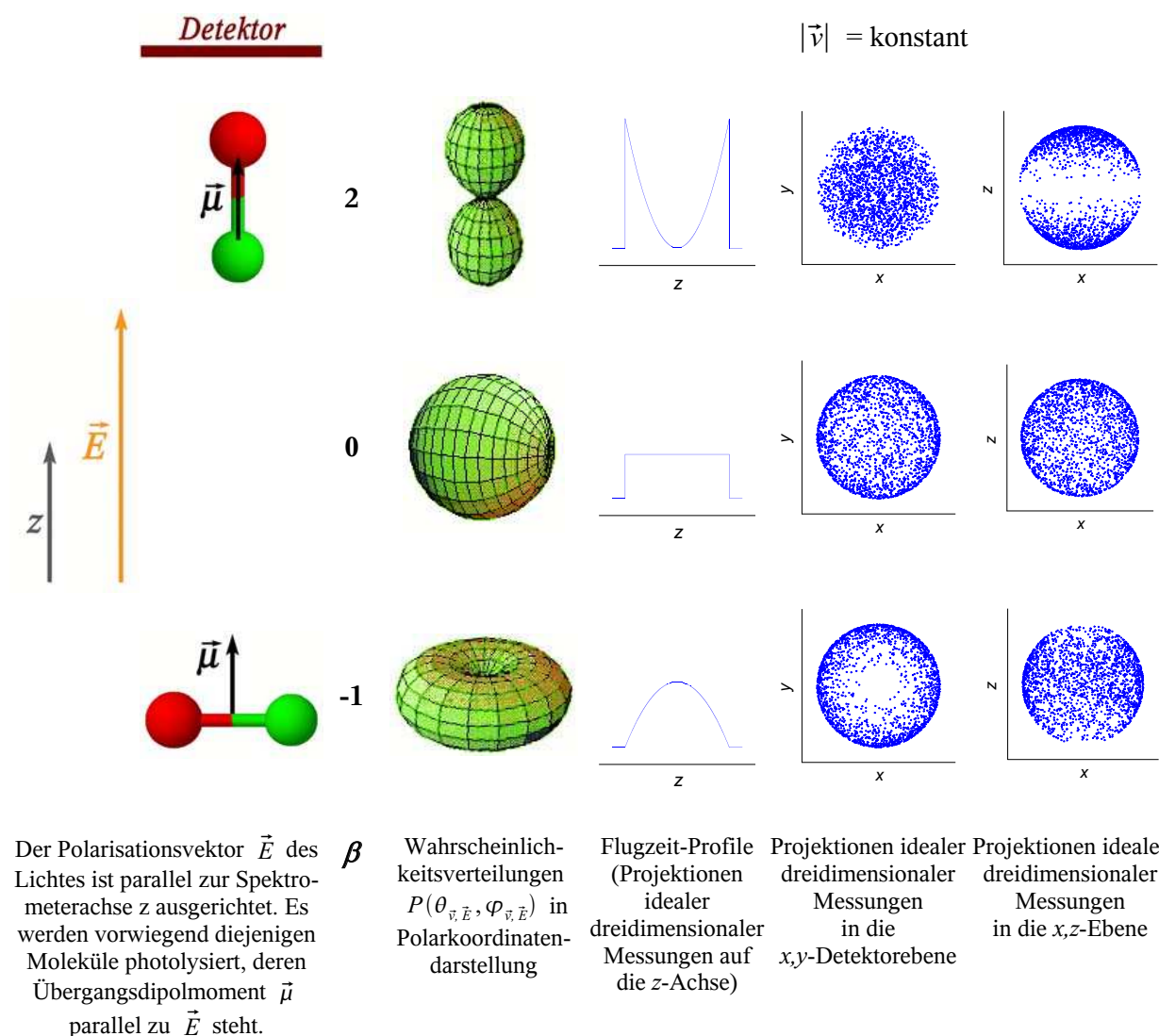


Abbildung 3-2 Zusammenhang zwischen Polarisationsvektor, Übergangsdipolmoment und resultierenden räumlichen Verteilungen der Fragmente, die durch den β -Parameter charakterisiert werden; außerdem sind typische ein- und zweidimensionale Projektionen von dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen dargestellt.

Alle bisherigen Überlegungen gehen von einem konstanten β -Parameter für alle Geschwindigkeiten aus. Dies ist allerdings nur ein Grenzfall. In der Realität wird man in den meisten Fällen einen geschwindigkeitsabhängigen $\beta(|\vec{v}|)$ -Parameter finden. Besonders mit zunehmender Breite der kinetischen Energieverteilung, die häufig mehrere bei der Photolyse stattfindende Prozesse beinhaltet, kann durch Kenntnis der Geschwindigkeitsabhängigkeit des $\beta(|\vec{v}|)$ -Parameters der Photolysemechanismus detaillierter verstanden werden.

Zur Berechnung des β -Parameters innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches $|\vec{v}_0| < |\vec{v}| < |\vec{v}_1|$ (CHICHININ et al. 2003) wird die dazugehörige Gruppe an N Fragmenten ausgewählt. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten 3D-Meßverfahren ist dies besonders einfach, da der vollständige Geschwindigkeitsvektor eines jeden Fragmentes bekannt ist, so daß man die normierte experimentelle Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{\text{exp}}(\theta_{\vec{v},\vec{E}})$ erhält:

$$P_{\text{exp}}(\theta_{\vec{v},\vec{E}}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta[\theta_{\vec{v},\vec{E}} - \theta_{\vec{v},\vec{E}}(i)] \quad (3-4)$$

Hierbei steht $\delta(x)$ für die Deltafunktion und $\theta_{\vec{v},\vec{E}}(i)$ für den Polarwinkel des i -ten Fragmentes. Minimiert man nun die aus der experimentellen und theoretischen Verteilung erhaltenen Fehlerquadrate gemäß

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\pi [P_{\text{exp}}(\theta_{\vec{v},\vec{E}}) - P_{\text{th}}(\theta_{\vec{v},\vec{E}})]^2 d\theta_{\vec{v},\vec{E}} = 0 \quad (3-5)$$

erhält man die Bestimmungsgleichung für den β -Parameter des analysierten Geschwindigkeitsintervalls:

$$\beta = \frac{4}{5} \left(\frac{32 B_1}{\pi} + 1 \right) \quad (3-6)$$

mit $B_j = \frac{1}{N} \sum_i \sin \theta_{\vec{v},\vec{E}}(i) \{ P_2[\cos \theta_{\vec{v},\vec{E}}(i)] \}^j$.

Falls sich zwei unabhängige Geschwindigkeitsverteilungen z. B. von zwei Isotopen (^{35}Cl und ^{37}Cl bzw. ^{79}Br und ^{81}Br) teilweise im dreidimensionalen Meßraum durchdringen, besteht ferner die Möglichkeit, den Integrationsbereich für den Polarwinkel in Gleichung (3-5) einzuschränken, solange die so gewählte Teilmenge an Meßpunkten die vollständige räumliche Information enthält. Für das Polarwinkelintervall $a \leq \theta_{\vec{v},\vec{E}} \leq b$ resultiert folgende Gleichung:

$$\beta = - \frac{A_0^2 \cdot B_1 - A_0 (A_1 \cdot B_0 + C_1) + A_1 \cdot C_0}{A_0 (A_1 \cdot B_1 - C_2) - A_1 (A_1 \cdot B_0 - C_1)} \quad (3-7)$$

mit $A_j = \int_a^b [P_2(\cos \theta_{\vec{v},\vec{E}})]^j \sin \theta_{\vec{v},\vec{E}} d\theta_{\vec{v},\vec{E}}$ und $C_j = \int_a^b [P_2(\cos \theta_{\vec{v},\vec{E}})]^j \sin^2 \theta_{\vec{v},\vec{E}} d\theta_{\vec{v},\vec{E}}$.

Des weiteren besitzt die Lebensdauer des angeregten Zustandes einen Einfluß auf den β -Parameter (JONAH 1971, BUSCH und WILSON 1972). Die Extremwerte -1 und 2 können nur dann erhalten werden, wenn das angeregte Molekül in bezug auf seine Rotationsperiode τ_{rot} eine sehr kurze Lebensdauer τ_L aufweist, i. e., es muß ein direkter Zerfall vorliegen. Ist dies nicht der Fall, wird die Anisotropie der Winkelverteilung $P(\theta_{\vec{v},\vec{E}}, \varphi_{\vec{v},\vec{E}})$ erniedrigt und mit ihr der dazugehörige

β -Parameter:

$$\beta(\tau_L) = 2P_2(\cos\theta_{\vec{v},\vec{\mu}}) \cdot \frac{\omega^2\tau_L^2 + 1}{4\omega^2\tau_L^2 + 1} \quad (3-8)$$

ω steht für die Winkelgeschwindigkeit des Moleküls. Die maximale Erniedrigung des β -Parameters beträgt bei sehr großen Lebensdauern des angeregten Zustandes $\beta(\tau_L \gg \tau_{rot}) = \frac{1}{4} \beta(\tau_L = 0)$.

Eine wichtige Konsequenz des Anisotropieparameters liegt darin, daß aus der Beobachtung einer anisotropen Fragmentverteilung Informationen in bezug auf die Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes am Muttermolekül erhalten werden können: Ist die Grundzustandssymmetrie des Eduktmoleküls bekannt, legt die Winkelverteilung der Fragmente die Symmetrie des angeregten Zustandes fest. Bei einem β -Parameter von zwei liegt folgende Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung vor: $P(\theta_{\vec{v},\vec{E}}, \varphi_{\vec{v},\vec{E}}) \propto \cos^2\theta_{\vec{v},\vec{E}}$. Aus dem Maximum dieser Verteilung für $\theta_{\vec{v},\vec{E}} = 0^\circ$ folgt der vorzugsweise Zerfall entlang des Polarisationsvektors \vec{E} . Dies wird beispielsweise im Falle eines linearen Eduktmoleküls für ein parallel zur Molekülachse ausgerichtetes Übergangsdipolmoment erwartet. Der mit einer Zerfallscharakteristik von $P(\theta_{\vec{v},\vec{E}}, \varphi_{\vec{v},\vec{E}}) \propto \sin^2\theta_{\vec{v},\vec{E}}$ verknüpfte Parameter $\beta = -1$ beschreibt einen hauptsächlich senkrecht zu \vec{E} stattfindenden Zerfall. Dieses Verhalten wird für ein senkrecht zur Molekülachse orientiertes Übergangsdipolmoment erwartet. Somit kann die Symmetrie des Übergangsdipolmomentes im Koordinatensystem des Moleküls bestimmt werden. Auf den Zusammenhang zwischen den Symmetrien des Grundzustandes, des Übergangsdipolmomentes und des angeregten Zustandes wird im nächsten Kapitel eingegangen.

4 Molekülspektroskopie

Da diese Arbeit in vielen Punkten auf Aspekte der Molekülspektroskopie zurückgreift, soll an dieser Stelle ein Überblick über die notwendigen Grundlagen geboten werden. Bereits der erste Schritt der Photodissoziation, die Anregung des Eduktmoleküls, bedarf der Kenntnis von Energien und Symmetrien der beteiligten Zustände. Während des Dissoziationsprozesses besitzen die rotatorischen Eigenschaften des angeregten Intermediats eine große Bedeutung in bezug auf eine mögliche Erniedrigung der Anisotropie des Zerfalls gemäß Gleichung (3-8). Des weiteren muß berücksichtigt werden, inwieweit die Photodissoziationsprodukte interne Energie in Form rotatorischer, vibronischer oder elektronischer Anregung aufnehmen können. Laufen Parallelprozesse ab, so werden deren Anteile an der Gesamtphotolyse unter anderem von den Übergangswahrscheinlichkeiten in verschiedene angeregte auf unterschiedlichen Hyperpotentialflächen liegende Zustände beeinflusst. Falls in der Primärphotolyse molekulare Fragmente entstehen, ist die Wahrscheinlichkeit einer Sekundärphotolyse von deren spektroskopischen Eigenschaften abhängig. Letztendlich kann auf Grundlage einer bestimmten Anisotropie eines Zerfallsprozesses der angeregte Zustand des Eduktmoleküls identifiziert werden.

4.1 Grundlagen

In erster Näherung setzt sich die Energie E eines Moleküls additiv aus drei Komponenten zusammen: der *e*lektronischen, der *v*ibronischen und der *rot*atorischen Energie (HERZBERG 1950):

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (4-1)$$

Die Molekülspektroskopie untersucht die energetischen Abstände ΔE zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen $''$ und $'$ eines Moleküls:

$$\Delta E = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{vib} - E''_{vib}) + (E'_{rot} - E''_{rot}) = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (4-2)$$

Dabei unterscheiden sich die Energiedifferenzen ΔE_{el} , ΔE_{vib} und ΔE_{rot} vor allem in ihrer Größenordnung: Die Abstände zwischen elektronischen Niveaus betragen einige 10000 cm^{-1} , Übergänge zwischen Schwingungsniveaus liegen bei einigen 100 cm^{-1} und die Energiedifferenzen zwischen Rotationsniveaus sind nochmals um den Faktor 10 bis 100 niedriger.

Entsprechend der eindeutigen Abstufung der drei Energiearten können drei Arten von Spektren beobachtet werden:

i. Rotationsspektren

enthalten ausschließlich Übergänge zwischen Rotationsniveaus eines gegebenen Schwingungsniveaus in einem gegebenen elektronischen Zustand.

ii. Rotationsschwingungsspektren

zeigen Übergänge ausgehend von Rotationsniveaus eines gegebenen Schwingungsniveaus zu Rotationsniveaus eines anderen Schwingungsniveaus desselben elektronischen Zustandes.

iii. Elektronenspektren

stellen Übergänge von Rotationsniveaus verschiedener Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustandes zu Rotations- und Schwingungsniveaus anderer elektronischer Zustände dar.

Alle diese Spektrentypen werden durch die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν erhalten. Diese Wechselwirkung tritt bei diskreten Photonenenergien $h\nu$ auf, nämlich den Energiedifferenzen ΔE zwischen zwei möglichen Energieniveaus des Moleküls:

$$\Delta E = h\nu = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} = h \cdot c_0 \cdot \tilde{\nu} \quad (4-3)$$

h : PLANCKSche Konstante = $6,62618 \cdot 10^{-34}$ J·s

c_0 : Lichtgeschwindigkeit = $2,997925 \cdot 10^8$ m·s⁻¹

λ : Wellenlänge des Photons

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl des Photons

Ausgehend von Gleichung (4-3) besteht prinzipiell die Wahl unter zwei verschiedenen Arten der Spektroskopie:

i. Emissionsspektroskopie

Ein Molekül geht von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand niedrigerer Energie über. Dabei emittiert es die überschüssige Energie ΔE als Photon der Frequenz ν : Aufgenommen wird die emittierte Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

ii. Absorptionsspektroskopie

In die Probe wird elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν eingestrahlt. Erfolgt bei dieser Frequenz eine Absorption, so bedeutet dies, daß zwei Energieniveaus mit dem energetischen Abstand $h\nu$ existieren. Gemessen wird die Absorbanz $A(\nu)$ als Funktion der Frequenz ν gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz:

$$A(\nu) = \lg \frac{I_0(\nu)}{I_t(\nu)} = \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (4-4)$$

$I_0(\nu)$:	Intensität des eingestrahnten Lichtes der Frequenz ν
$I_t(\nu)$:	Intensität des transmittierten Lichtes der Frequenz ν
$\varepsilon(\nu)$:	linearer molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
c :	Konzentration der absorbierenden Spezies
d :	Schichtdicke

Des weiteren werden ausschließlich die elektronischen Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich behandelt. Hierzu werden die Auswahlregeln der erlaubten Übergänge vorgestellt und die einzelnen Energiebeiträge aus Gleichung (4-2) näher erläutert.

4.1.1 Intensitäten der Übergänge

Die Intensitäten der Übergänge in Absorptionsspektren sind von zwei Faktoren abhängig: einerseits von den Besetzungszahlen des Ausgangszustandes $''$ und – in einigen, für diese Arbeit nicht relevanten Fällen – des Endzustandes $'$, andererseits von der Übergangswahrscheinlichkeit in den Endzustand $'$.

Die Besetzungszahl $N(E)$ eines Zustandes ergibt sich im thermischen Gleichgewicht nach der BOLTZMANN-Verteilung. Die Besetzungszahl $N(E)$ des Niveaus mit der Energie E ist bei einer Temperatur T mit der Gesamtanzahl N an Molekülen folgendermaßen verknüpft:

$$N(E) \propto N \cdot g \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \quad (4-5)$$

wobei g für den Entartungsgrad des Niveaus und $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ für die BOLTZMANN-Konstante steht. Somit erhält man für das Intensitätsverhältnis I_1 / I_2 von Übergängen aus Ausgangsniveaus mit den Energien E_1'' und E_2'' bei gleicher Übergangswahrscheinlichkeit in den Endzustand $'$ folgende Proportionalität:

$$\frac{I_1}{I_2} \propto \frac{N(E_1'')}{N(E_2'')} = \frac{g_1}{g_2} \cdot e^{-\frac{E_1'' - E_2''}{k \cdot T}} \quad (4-6)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Ausgangszustand $''$ in einen Endzustand $'$ wird durch das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ bestimmt, das durch das Integral des Produktes der Wellenfunktion des Ausgangszustandes Ψ'' , der komplex konjugierten Wellenfunktion des Endzustandes Ψ'^* und des elektrischen Übergangsdipolmomentoperators $\hat{\mu}$ definiert wird:

$$\vec{\mu} = \int \Psi'^* \hat{\mu} \Psi'' dV \quad (4-7)$$

mit: dV : Volumenelement

Die als Absorptionsintensität I_{ab} ausgedrückte Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand $''$ in einen Zustand $'$ ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes $\vec{\mu}$:

$$I_{ab} \propto \vec{\mu}^2 \quad (4-8)$$

Ein erlaubter Übergang liegt dann vor, wenn das Übergangsdipolmoment von null verschieden ist; ansonsten ist der Übergang verboten. Bestimmt man die Bedingungen, unter denen $\vec{\mu} \neq \vec{0}$ gilt, erhält man die Auswahlregeln für erlaubte Übergänge. Die Auswahlregeln werden bei den jeweiligen Energiebeiträgen zur Gesamtmolekülenergie behandelt.

4.1.2 Die elektronischen Niveaus

Wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung angewandt, i. e., die Elektronen- und Kernbewegungen in einem Molekül werden aufgrund der Trägheit der schwereren Kerne voneinander entkoppelt, kann die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls als Produkt aus einer nur die Elektronenbewegungen beschreibenden Funktion Ψ_{el} , einer die Kernschwingungen enthaltenden Funktion Ψ_{vib} und einer den Kernen zugeordneten Rotationsfunktion Ψ_{rot} dargestellt werden:

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \quad (4-9)$$

Die elektronische Energie E_{el} ergibt sich als Eigenwert der für die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} zu lösenden SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\hat{H} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4-10)$$

mit dem Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \sum_i \hat{p}_i^2 + \hat{V}_{el}$, worin m_e die Elektronenmasse bezeichnet, \hat{p}_i

den Impulsoperator des i -ten Elektrons und \hat{V}_{el} den Operator der potentiellen Energie der Elektronen. Hiermit werden die Energien sowohl der besetzten Molekülorbitale als auch der Spinkopplung und der Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen berücksichtigt.

Elektronische Übergänge werden durch zwei Auswahlregeln reglementiert (HARRIS und BERTOLUCCI 1989):

- i. Das **Interkombinationsverbot** besagt, daß Elektronenübergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität $2S+1$ streng verboten sind. Somit gilt mit dem Gesamtelektronenspin S für erlaubte Übergänge:

$$\Delta S = 0 \quad (4-11)$$

- ii. Die **Symmetrierauswahlregel** leitet sich aus der Gruppentheorie ab: Ein elektronischer Übergang ist dann erlaubt, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen Γ der

komplex konjugierten Wellenfunktion des Endzustandes, des elektronischen Dipolmomentoperators und der Wellenfunktion des Ausgangszustandes die vollsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma_{\Psi'^*} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\Psi''} \supseteq A_{(1)(g)}^{(0)} \quad (4-12)$$

4.1.3 Die Schwingungsniveaus

Die Energie der Schwingungsniveaus leitet sich aus der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Molekülschwingung her. In der allgemeinsten Form wird eine Reihenentwicklung zur Beschreibung des zweiatomigen anharmonischen Oszillators in einem bestimmten elektronischen Zustand angewandt:

$$E_{vib}(v) = \hbar \omega_e (v + 1/2) - \hbar \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \hbar \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (4-13)$$

worin $v = 0, 1, \dots$ die Schwingungsquantenzahl symbolisiert, ω_e die Kreisfrequenz der Schwingung bei verschwindend kleinen Amplituden um die Gleichgewichtslage darstellt und $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ die Anharmonizität beschreiben. \hbar ist die Abkürzung für $h \cdot (2\pi)^{-1}$. Als Energienullpunkt ist das Potentialminimum gesetzt.

Lineare N_{Atome} -atomige Moleküle besitzen $3 \cdot N_{Atome} - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade und nichtlineare $3 \cdot N_{Atome} - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Demgemäß existieren für jedes Molekül voneinander unabhängige Normalschwingungen, deren Anzahl derjenigen der Freiheitsgrade entspricht. Jede Normalschwingung verhält sich wie ein unabhängiger Oszillator und kann bei Vernachlässigung von Anharmonizitäten mit der Kreisfrequenz ω_s der Normalschwingung s auf die Energie

$$E_{vib}(v_s) = \hbar \omega_s (v_s + 1/2) \quad (4-14)$$

angeregt werden

Die unterschiedlichen Intensitäten von Schwingungsübergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen können mittels des FRANCK-CONDON-Prinzips erklärt werden (HERZBERG 1973): Ausgehend von der BORN-OPPENHEIMER-Näherung (4-9) erhält man unter Vernachlässigung der Rotation direkt für das Übergangsdipolmoment den Ausdruck

$$\vec{\mu} = \int \Psi_{el}'^* \Psi_{vib}'^* \hat{\mu} \Psi_{el}'' \Psi_{vib}'' dV = \int \Psi_{el}'^* \Psi_{vib}'^* (\hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_{nuc}) \Psi_{el}'' \Psi_{vib}'' dV \quad (4-15a)$$

in dem der Übergangsdipolmomentoperator additiv in einen von den Elektronenkoordinaten abhängigen $\hat{\mu}_{el}$ und in einen von den Kernkoordinaten abhängigen $\hat{\mu}_{nuc}$ Anteil zerlegt wird.

Daraus folgt der Zusammenhang

$$\vec{\mu} = \int \Psi_{el}'^* \Psi_{el}'' dV_{el} \int \Psi_{vib}'^* \hat{\mu}_{nuc} \Psi_{vib}'' dV_{nuc} + \int \Psi_{vib}'^* \Psi_{vib}'' dV_{nuc} \int \Psi_{el}'^* \hat{\mu}_{el} \Psi_{el}'' dV_{el} \quad (4-15b)$$

In diesem Ausdruck verschwindet der erste Summand, weil das linke Integral dieses Summanden aufgrund der Orthogonalität der beiden elektronischen Wellenfunktionen null beträgt:

$$\vec{\mu} = \int \Psi_{vib}'^* \Psi_{vib}'' dV_{nuc} \int \Psi_{el}'^* \hat{\mu}_{el} \Psi_{el}'' dV_{el} \quad (4-15c)$$

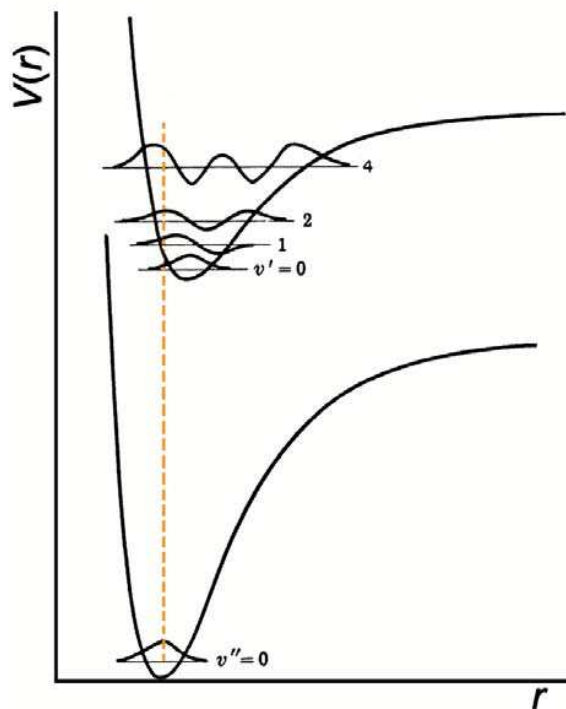


Abbildung 4-1 FRANCK-CONDON-Prinzip: Der Elektronenübergang wird mit größter Wahrscheinlichkeit aus der Gleichgewichtslage des Schwingungsniveaus v'' heraus erfolgen. Weil der elektronische Übergang schneller erfolgt, als die massereichen Kerne darauf reagieren können, findet ein vertikaler Übergang in die einzelnen Schwingungsniveaus v' des elektronisch angeregten Zustandes statt. Die Wahrscheinlichkeit in ein v' -Niveau zu gelangen ist ausschließlich von der Überlappung der Schwingungseigenfunktionen der Zustände $v'' = 0$ und v' abhängig. In diesem Fall wird der Übergang $v' = 2 \leftarrow v'' = 0$ favorisiert.

Das Integral $\int \Psi_{el}'^* \hat{\mu}_{el} \Psi_{el}'' dV_{el}$ stellt das in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung von den Kernkoordinaten unabhängige Elektronenübergangsmoment dar. Das Quadrat des Überlappungsintegrals $\int \Psi_{vib}'^* \Psi_{vib}'' dV_{nuc}$ wird als FRANCK-CONDON-Faktor des Übergangs bezeichnet und ist

direkt proportional zur Intensität des Übergangs. Abbildung 4-1 illustriert das FRANCK-CONDON-Prinzip anschaulich.

4.1.4 Die Rotationsniveaus

Die diskreten Rotationsniveaus werden durch Lösen der Schrödinger-Gleichung bestimmt. Unter Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung erhält man in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl $J = 0, 1, \dots$ folgende Reihenentwicklung für die Rotationsenergie des zweiatomigen nichtstarrten Rotators in einem bestimmten Schwingungszustand v (HERZBERG 1973):

$$E_{rot}(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (4-16)$$

B_v bezeichnet die Rotationskonstante und D_v die Zentrifugalkonstante. Die Schwingungsabhängigkeiten dieser Konstanten sind gegeben durch die jeweilige Konstante B_e bzw. D_e in der Gleichgewichtslage und der durch die Anharmonizität der Schwingung verursachten Abweichungen α_e und β_e :

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (4-17)$$

Die Rotationskonstante B_e ist mit dem Trägheitsmoment I des Rotators verknüpft:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (4-18)$$

Das Trägheitsmoment I ist für ein aus den zwei Atomen A und B bestehendes Molekül mit dem Bindungsabstand r definiert als

$$I = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot r^2 \quad (4-19a)$$

Besitzt ein Molekül mehr als zwei Atome, so sind die Trägheitsmomente I_{xx} , I_{yy} und I_{zz} entlang der Hauptachsen x , y und z gegeben durch

$$I_{xx} = \sum m_j (y_j^2 + z_j^2) \quad ; \quad I_{yy} = \sum m_j (x_j^2 + z_j^2) \quad ; \quad I_{zz} = \sum m_j (x_j^2 + y_j^2) \quad (4-19b)$$

mit den punktförmig angenäherten Atommassen m_j und den auf den Molekülschwerpunkt bezogenen Atomkoordinaten x_j , y_j und z_j . Für häufig auftretende Rotatortypen sind der Literatur (z. B. ATKINS 1990, S. 451) auf den Bindungslängen und -winkeln basierende Bestimmungsgleichungen zu entnehmen. Die Trägheitsmomente werden mit zunehmender Größe mit A , B und C indiziert.

Im Falle eines mehratomigen Moleküls ist des weiteren die Punktgruppe des Rotators zu

bestimmen (siehe Kapitel 4.2). Mittels dieser Kategorisierung können die Rotationsenergien der verschiedenen Rotortypen ermittelt werden. Die Zentrifugaldehnung wird in den folgenden Gleichungen vernachlässigt. Man unterscheidet unter Einbeziehung der drei Hauptträgheitsmomente I_A , I_B und I_C (HERZBERG 1945, HERZBERG 1966):

- i. lineare Kreisel (Punktgruppen $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$) mit zwei identischen Trägheitsmomenten ($I = I_C = I_B$; $I_A = 0$) (hierzu zählen u. a. alle zweiatomigen Moleküle)

$$E_{rot}(J) = B_v J(J+1) \quad (4-20a)$$

- ii. sphärische Kreisel (kubische Punktgruppen) weisen drei identische Trägheitsmomente auf ($I = I_C = I_B = I_A$)

$$E_{rot}(J) = B_v J(J+1) \quad (4-20b)$$

- iii. symmetrische Kreisel (Punktgruppen mit $C_{n \geq 3}$), die drei Trägheitsmomente besitzen, von denen zwei identisch sind (oblater Fall: $I_{||} = I_C > I_{\perp} = I_B = I_A$, prolater Fall: $I_{\perp} = I_C = I_B > I_{||} = I_A$)

$$E_{rot}(J, K) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 \quad (4-20c)$$

mit den Rotationskonstanten:

$$A_v = A_e - \alpha_e^A(v + 1/2), \quad A_e = \frac{\hbar^2}{2I_{||}}, \quad B_v = B_e - \alpha_e^B(v + 1/2), \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$$

und mit den Rotationsquantenzahlen $J = 0, 1, \dots$ und $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$.

- iv. asymmetrische Kreisel (restliche Punktgruppen) sind gekennzeichnet durch drei unterschiedliche Trägheitsmomente ($I_C > I_B > I_A$):

$$E_{rot}(J_{\tau}) = 1/2 (B_v + C_v) J(J+1) + [A_v - 1/2 (B_v + C_v)] W_{J_{\tau}}^v \quad (4-20d)$$

mit den Rotationskonstanten $A_v = A_e - \alpha_e^A(v + 1/2)$, $A_e = \frac{\hbar^2}{2I_A}$,

$$B_v = B_e - \alpha_e^B(v + 1/2), \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2I_B}, \quad C_v = C_e - \alpha_e^C(v + 1/2), \quad C_e = \frac{\hbar^2}{2I_C}$$

und $J = 0, 1, \dots$ sowie $\tau = J, J-1, \dots, -J$ und der dimensionslosen Größe $W_{J_{\tau}}^v$, die von den effektiven Rotationskonstanten des Schwingungsniveaus v abhängig ist. Die Bestimmungsgleichungen für diese Größe bis $J = 6$ sind zu finden bei HERZBERG (1945, S. 46-47).

Die Auswahlregeln für Rotationsübergänge in elektronischen Spektren basieren auf der Drehimpulserhaltung:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad (4-21a)$$

$$\Delta J = 0, \quad \text{wenn gilt: } \Sigma \leftrightarrow \Sigma \text{ sowie } J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0 \quad (4-21b)$$

Folglich erhält man ohne Berücksichtigung des Spins bis zu drei Rotationssubspektren: den P-Zweig für $\Delta J = J' - J'' = -1$, den Q-Zweig für $\Delta J = 0$ und den R-Zweig für $\Delta J = +1$.

Im Falle der Zweiphotonenanregung müssen die Auswahlregeln erweitert werden. Gleichung (4-21b) gilt dann ohne Einschränkungen und außerdem ist eine Änderung von J um den Wert zwei erlaubt:

$$\Delta J = \pm 2 \quad (4-21c)$$

so daß als weitere Rotationssubspektren ein O-Zweig für $\Delta J = -2$ und ein S-Zweig für $\Delta J = +2$ auftreten können.

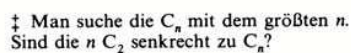
4.2 Gruppentheorie

Die Gruppentheorie teilt chemische Verbindungen anhand ihrer Symmetrieeigenschaften in Punktgruppen ein (HARRIS und BERTOLUCCI 1989). Die Gesamtheit der in bezug auf die zu klassifizierende Verbindung möglichen Symmetrieeoperationen (Identität E , Drehung C_n um eine n -zählige Achse, Spiegelung σ an einer Ebene, Inversion i , n -zählige Drehspiegelung S_n) bestimmt die Zuweisung zu einer Punktgruppe. Gekennzeichnet wird eine Punktgruppe durch ihr SCHOENFLIES-Symbol. Die Charaktertafel faßt das Symmetrieverhalten der in der Punktgruppe enthaltenen Symmetrieeoperationen mittels der Charaktere in ihren irreduziblen Darstellungen zusammen. Die verschiedenen Rassen, d. h. Kombinationsmöglichkeiten an irreduziblen Darstellungen, werden üblicherweise durch MULLIKEN-Symbole angegeben. Durch Anwendung der Symmetrieeoperationen auf (symmetrieadaptierte) Orbitale oder auch Prozesse wie Schwingungen oder Rotationen kann deren jeweilige Rasse ermittelt werden.

Die für diese Arbeit benötigten Charaktertafeln finden sich im Anhang A.

4.2.1 Bestimmung der Symmetrie von Molekülen

Zuerst muß die Punktgruppe eines Moleküls ermittelt werden. Dazu müssen sämtliche in dem Molekül enthaltene Symmetrieelemente zusammengestellt werden. Diese Zusammenstellung wird mit den in den Charaktertafeln wiedergegebenen Symmetrieeoperationen verglichen. Diejenige Charaktertafel, die eine vollständige Übereinstimmung der Symmetrieeoperationen aufweist, definiert die Punktgruppe. Einfacher erfolgt die Bestimmung mittels des in Abbildung 4-2 dargestellten Flußdiagramms.



Kombinieren zwei Zustände unterschiedlicher Symmetrie, so erhält man die resultierende Symmetrie durch Bildung des direkten Produktes der Ausgangssymmetrien. Hierzu werden die Produkte der irreduziblen Darstellungen der kombinierenden Rassen für jede Symmetrieoperation einzeln gebildet. Die so erhaltenen Charaktere stellen nun eine Linearkombination der irreduziblen Darstellungen der die Punktgruppe bildenden Rassen dar. Die Rassen, deren Vorfaktor in der Linearkombination ungleich null sind, beschreiben die resultierende Symmetrie. Um dieses Vorgehen abzukürzen, existieren Produkttafeln für die einzelnen Punktgruppen, denen die direkten

Produkte unmittelbar entnehmbar sind (z. B. HARRIS und BERTOLUCCI 1989, S. 479-491).

Um die Gesamtsymmetrie des Moleküls zu bestimmen, müssen sämtliche Elektronenwellenfunktionen miteinander kombiniert werden. Hierzu wird jeder sich in einem Molekülorbital manifestierenden Elektronenwellenfunktion ihre Rasse innerhalb der Punktgruppe zugeordnet. Nun wird das direkte Produkt der Symmetrien aller Elektronenwellenfunktionen gebildet. Vereinfachend kann hinzugezogen werden, daß vollständig besetzte isoenergetische Molekülorbitale einer Symmetrie die vollsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe ergeben.

4.2.2 Verschwindende und nicht-verschwindende Integrale

Mit Hilfe der Gruppentheorie kann bestimmt werden, ob innerhalb einer Punktgruppe das Integral $\int f_1 f_2 dV$ des Produktes zweier Funktionen f_1 und f_2 den Wert null annimmt. Dazu werden die Rassen der beiden Funktionen für die zu untersuchende Punktgruppe bestimmt. Spannt das direkte Produkt $\Gamma_{f_1} \otimes \Gamma_{f_2}$ der irreduziblen Darstellungen der Funktionen nicht die vollsymmetrische irreduzible Darstellung $A_{(1)(g)}^{(1)}$ der Punktgruppe auf, verschwindet das Integral, andernfalls kann es einen Wert ungleich null annehmen.

Die Symmetrierauswahlregel (4-12) leitet sich unmittelbar aus dem Integral (4-7) ab. Das Integral verschwindet dann, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der komplex konjugierten Wellenfunktion des Endzustandes, des elektronischen Dipolmomentoperators und der Wellenfunktion des Ausgangszustandes nicht die vollsymmetrische irreduzible Darstellung enthält. Folglich ist dann das Übergangsdipolmoment null und der Übergang verboten.

Der Meßaufbau setzt sich aus folgenden Subsystemen zusammen:

- i. **Das Vakuumsystem** stellt die für die Messungen notwendigen Druckbedingungen in zwei durch einen Skimmer getrennten Kammern zur Verfügung.
- ii. **Der Überschallmolekularstrahl** wird mittels eines aufgestauten, durch eine Düse strömenden Gases erzeugt.
- iii. **Das optische System** besteht aus einem Farbstofflaser, der von einem Nd:YAG-Festkörperlaser gepumpt wird, und optischen Elementen zur Frequenzverdopplung, Frequenzseparation, Strahlumlenkung und -fokussierung.
- iv. **Das Massenspektrometer** zerfällt in eine Beschleunigungs- und in eine Driftzone sowie zwei seriell angeordneten Mikrokanalplatten (MCPs, micro-channel plates).
- v. **Der positionssensitive Detektor** ist aus einer Delay-Line-Anode aufgebaut.
- vi. **Die Auswertungselektronik** bearbeitet und digitalisiert die elektronischen Signale.

In dieser Arbeit soll in den folgenden Unterkapiteln ein Überblick über die einzelnen Komponenten und Prinzipien, auf deren Basis die Meßmethode arbeitet, gegeben werden. Detaillierte Informationen sind bei CHICHININ et al. (2002) und EINFELD (2002) zu finden.

5.1.1 Das Vakuumsystem

Das Vakuumsystem besteht aus zwei mittels eines Skimmers (\varnothing 0,4 mm) separierten Kammern: der Spektrometerkammer und der Jetkammer (Abbildung 5-1). Die Evakuierung der Spektrometerkammer erfolgt mittels zweier Turbomolekularpumpen (TMU 260 und TMH 260 P der Firma Pfeiffer). Das Vorvakuum wird mit einem aus Turbomolekular- und Membranpumpe aufgebauten Turbo-Drag-Pumpstand (TSH 071 E der Firma Pfeiffer) erzeugt. Die Jetkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 450 der Firma Leybold-Heraeus) evakuiert, das Vorvakuum liefert eine zweistufige Drehschieberpumpe (RV12 der Firma BOC Edwards). Die Druckmessung in beiden Kammern erfolgt mittels Compact FullRangeTM CC Gauge-Meßköpfen (PKR 251 und Anzeigegerät TPG 262 der Firma Pfeiffer, Druckmeßbereich $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis 1000 mbar).

Bedingung für den positionssensitiven Nachweis von ionisierten Teilchen ist nun, daß diese Teilchen von ihrer Entstehung bis zu ihrem Nachweis in keine Kollisionen involviert sein dürfen. Dazu ist die mittlere freie Weglänge l_f zu betrachten:

$$l_f = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (5-1)$$

mit dem Druck p , dem durch den gemittelten Durchmesser \bar{d}_T der kollidierenden Teilchen gegebenen Stoßquerschnitt $\sigma = \pi \bar{d}_T^2$, der BOLTZMANN-Konstante k und der Temperatur T . Die minimal geforderte mittlere freie Weglänge ergibt sich aus dem von den Teilchen zum Detektor zurückzulegenden Weg von 15 cm. Unter Annahme einer Temperatur von $T = 300$ K und eines Stoßquerschnittes von $0,5 \text{ nm}^2$ erhält man für diese Weglänge einen maximalen Arbeitsdruck von $p = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Zum Schutz der Mikrokanalplatten vor Kurzschlüssen durch Funkenbildung werden nur Spektrometerkammerdrücke unter 10^{-5} mbar realisiert. Typische Drücke während einer Messung sind $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ in der Spektrometerkammer und 10^{-4} mbar in der Jetkammer, im Ruhezustand werden Drücke von 10^{-7} mbar bzw. 10^{-6} mbar erreicht. Damit ist der stoßfreie Produktnachweis garantiert.

5.1.2 Der Überschallmolekularstrahl

Es wird ein kalter kontinuierlicher Überschallmolekularstrahl mittels eines Düsen-Skimmer-Systems erzeugt (Abbildung 5-2).

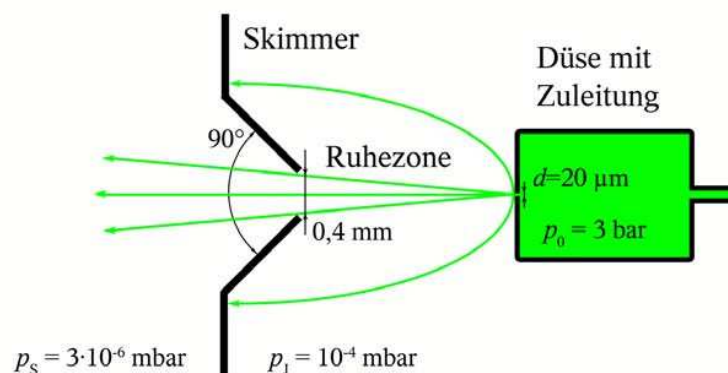


Abbildung 5-2 Erzeugung eines kontinuierlichen Überschallmolekularstrahles mittels eines Düsen-Skimmer-Systems (Indizes: 0 – Reservoir, J – Jetkammer, S – Spektrometerkammer)

Der Molekularstrahl entsteht durch adiabatische Überschallexpansion eines Gases mit dem Stagnationsdruck $p_0 \approx 3 \text{ bar}$ und der Temperatur T_0 durch eine Düse in das Vakuum der Jetkammer ($p_J = 10^{-4} \text{ mbar}$). Dabei ist die Strömungsgeschwindigkeit durch die Düse groß, so daß die Energie-

abgabe an die Düsenwand vernachlässigbar ist (DEMTRÖDER und FOTH 1987). Ist der Düsendurchmesser ($d \approx 20 \mu\text{m}$) groß im Vergleich zur mittleren freien Weglänge l_f der Teilchen im Reservoir ($< 50 \text{ nm}$), ereignen sich innerhalb der Düse viele Stöße. In deren Folge strömen die Teilchen mit der Kollektivgeschwindigkeit u durch die Düsenöffnung. Die Energieerhaltung für das Gas im Reservoir (Index 0) und den Molekularstrahl lautet unter Berücksichtigung der inneren Energie U , der Kompressionsenergie $p \cdot V$ und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}m \cdot u^2$ mit der Molekülmasse m :

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 + \frac{1}{2}m \cdot u_0^2 = U + p \cdot V + \frac{1}{2}m \cdot u^2 \quad (5-2)$$

Befinden sich die Moleküle innerhalb des Reservoirs im Gleichgewicht, beträgt die gerichtete Kollektivgeschwindigkeit $u_0 = 0$. Der Ausdruck $p \cdot V$ kann wegen des geringen Druckes in der Jetkammer von 10^{-4} mbar vernachlässigt werden. Dies führt zu einer Vereinfachung von Gleichung (5-2):

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 = U + \frac{1}{2}m \cdot u^2 \quad (5-3)$$

Somit ist eine hohe kinetische Energie im Molekularstrahl mit einer niedrigen inneren Energie verbunden. Dies wird am besten bei Teilchen mit möglichst wenigen Freiheitsgraden verwirklicht, so daß die Stoßenergie überwiegend in kinetische Energie umgewandelt wird. Hierfür eignen sich die atomaren Edelgase hervorragend.

Nimmt man an, daß die innere Energie U vernachlässigbar klein ist (Abkühlung auf $T = 0 \text{ K}$), dann kann die maximale Kollektivgeschwindigkeit u_{max} für Edelgase im Molekularstrahl bestimmt werden:

$$\frac{3}{2} \cdot k \cdot T_0 + k \cdot T_0 = \frac{1}{2}m \cdot u_{\text{max}}^2 \quad \Leftrightarrow \quad u_{\text{max}} = \sqrt{\frac{5 \cdot k \cdot T_0}{m}} \quad (5-4)$$

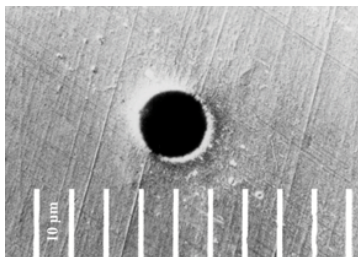


Abbildung 5-3 Photographien der Düse mit einem Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ (links), des Skimmers (Höhe = 9 mm) (Mitte) und des durch vier Metallstreben in der Apparatur fixierten Skimmers (rechts)

Der Vorteil in der Verwendung eines Molekularstrahles liegt darin, daß die Moleküle in ihm abgekühlt sind, d. h., es sind nur sehr niedrige Schwingungs- und Rotationsniveaus der Moleküle besetzt. Diese Abkühlung kann durch zwei weitere Maßnahmen verbessert werden:

- i. **Geometrische Kühlung:** Moleküle, deren Translationsvektoren zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahles senkrechte Beiträge aufweisen, entfernen sich mit wachsendem Abstand von der Düse zunehmend von der Vorzugsrichtung. Durch Einsatz eines Skimmers in bestimmtem Abstand von der Düse werden diese Moleküle ausgeschnitten, so daß nur Moleküle mit definierten Geschwindigkeitsvektoren in die Spektrometerkammer gelangen. Die Abkühlung des Molekularstrahles wird mit zunehmendem Abstand des Skimmers von der Düse verbessert. Allerdings darf der Skimmer den als Ruhezone (zone of silence; MILLER 1992, DEPAUL et al. 1993) bezeichneten isentropischen Bereich mit der Länge L_R nicht überschreiten. Die Ausdehnung L_R wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$L_R = 0,67 d \sqrt{\frac{p_0}{p_J}} \quad (5-5)$$

wobei d den Durchmesser der Düse bezeichnet, p_0 den Stagnationsdruck und p_J den Hintergrunddruck in der Jetkammer. Für die in Abbildung 5-2 wiedergegebenen Werte ergibt sich eine Länge von $L_R \approx 7$ cm.

- ii. **Verdünnung mit einem Trägergas:** Die zu untersuchenden Moleküle werden zu einem niedrigen Prozentsatz (bis zu 5%) einem Trägergas wie Helium oder Argon beigemischt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit von Stößen zwischen den zu betrachtenden Molekülen herabgesetzt und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Umwandlung der internen Anregung eines Moleküls in interne Anregung eines anderen. Die präferierten Stöße zwischen den Molekülen des zu untersuchenden Gases und den Trägergasmolekülen führen zu einem Energieübertrag auf das Trägergas. Für eine möglichst große Wirkung dieser Kühlung müssen die Trägergasmoleküle zwei Bedingungen erfüllen: Erstens müssen sie möglichst wenige Freiheitsgrade besitzt (siehe oben) und zweitens sollten für einen effektiven Impulsübertrag die Molekülmassen von Testgas und Trägergas möglichst identisch sein (AMIRAV et al. 1980, DEPAUL et al. 1993).

Die Testmolekül/Trägergasgemische werden einerseits kommerziell erworben:

- 5 Vol.-% Brommethan (CH_3Br) in Argon (Firma Messer Griesheim)
- 4,9 Vol.-% Chlorwasserstoff (HCl) in 1 Vol.-% Wasserstoff und Rest Helium (Firma Westfalen)
- 4,9 Vol.-% Chlorwasserstoff (HCl) in Argon (Firma Westfalen)

Ist die zu untersuchende Substanz andererseits unter Normalbedingungen flüssig, wird die Flüssigkeit in ein gläsernes Druckgefäß abgefüllt. Indem Helium oder Argon (Firma Westfalen) als Trägergas durch dieses Druckgefäß hindurchströmen, erfolgt eine Sättigung mit Testmolekülen. Der Volumenanteil des Testgases wird über ein das Druckgefäß beherbergendes Kältebad geregelt. Die derart vorbereiteten Substanzen, deren temperaturabhängige Dampfdrücke p_{Dampf} (Abbildung 5-4) sowie die verwandten Badtemperaturen ϑ_{Bad} sind Tabelle [5-1] zu entnehmen.

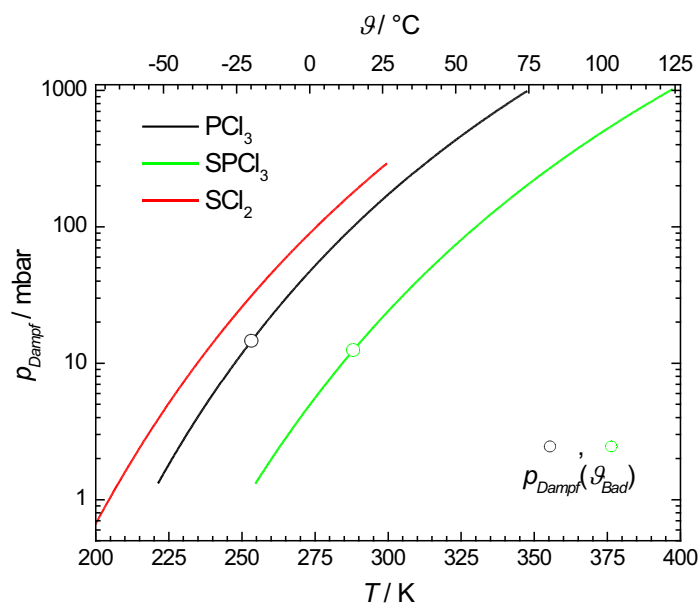


Abbildung 5-4 Temperaturabhängige Dampfdrücke von PCl_3 , SPCl_3 und SCl_2

Tabelle [5-1] Dampfdrücke eingesetzter Substanzen

chemische Verbindung	p_{Dampf}	$\vartheta_{\text{Bad}} / ^\circ\text{C}$
Phosphortrichlorid (PCl_3), $\geq 99\%$, Firma Riedel-deHaën	$\log_{10} p_{\text{Dampf}}[\text{bar}] = 4,19505 - \frac{1304,470}{T[\text{K}] - 36,965} \quad (5-6a)$ $221,5 \text{ K} \leq T \leq 347,3 \text{ K} \quad (\text{STULL 1947})$	-20
Thiophosphorylchlorid (SPCl_3), p. A., Firma Merck	$\log_{10} p_{\text{Dampf}}[\text{bar}] = 4,35678 - \frac{1553,827}{T[\text{K}] - 39,972} \quad (5-6b)$ $254,8 \text{ K} \leq T \leq 397,0 \text{ K} \quad (\text{STULL 1947})$	15

Um ein Zusetzen der kleinen Düsenöffnung zu verhindern, werden sämtliche Gasgemische mittels eines Filters mit einem 5 µm-Edelstahlfilterelement (FT4-Serie der Firma Parker) von Schwebepartikeln gereinigt. Zum Evakuieren des Gasreservoirs vor der Düse wird eine zweistufige Drehschieberpumpe Duo 10 (Firma Pfeiffer) eingesetzt.

5.1.3 Das optische System

Gepulstes Laserlicht wird mittels eines Nd:YAG-Festkörperlasers (Infinity 40-100 der Firma Coherent) erzeugt, der nach Frequenzverdopplung und Frequenzmischung Strahlung einer Wellenlänge von 355 nm zur Verfügung stellt. Mit dieser wird ein Farbstofflaser (Scanmate 2 der Firma Lambda Physik) gepumpt, der je nach eingesetztem Laserfarbstoff in verschiedenen Wellenlängenbereichen durchstimmbare ist: Verwandt werden die beiden in Methanol gelösten Farbstoffe Coumarin 47 (444 nm – 476 nm) und Coumarin 102 (462 nm – 497 nm) (Firma Lambda Physik). Mittels eines β -Bariumboratkristalls wird die Frequenz des Laserlichtes verdoppelt. Ein Pellin-Broca-Prisma extrahiert die Strahlung der so erhaltenen Wellenlänge. Die weiteren ständig benötigten optischen Elemente sind zwei Prismen zur Umlenkung des Strahles, eine Irisblende zur Lichtintensitätsoptimierung und eine Sammellinse mit der Brennweite $f = 200$ mm zur Fokussierung des Laserlichtes im Zentrum des Massenspektrometers. Als zusätzliche optische Elemente werden bedarfsweise ein Prisma nach ROCHON zur Optimierung der vorwiegend senkrecht (\perp) zur Spektrometerachse ausgerichteten Polarisation, eine $\lambda/2$ -Platte zur Drehung der Polarisation um 90° , Graufilter (0,5 und 0,2) zur Laserintensitätsminderung und eine Streulinse mit einer Brennweite von -400 mm zur Minimierung des Fokusvolumens durch Aufweitung des Laserstrahles eingesetzt. Unter diesen Bedingungen beträgt der Radius ω_0 des Laserfokus für GAUSSsche Strahlen bei $\lambda = 235$ nm minimal ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ und die Länge ζ_0 des Laserfokus minimal ca. $120\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Ausleuchtungsradius ω_1 der Sammellinse von 0,7 cm:

$$\omega_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot \omega_1} \quad ; \quad \zeta_0 = \frac{2 \pi \cdot \omega_0^2}{\lambda} \quad (5-6)$$

Die Energie innerhalb des Fokus wird so niedrig wie möglich gehalten ($< 1\text{ }\mu\text{J}$), so daß pro Laserpuls durchschnittlich $1/10$ Fragment detektiert wird. Die Notwendigkeit dieses Vorgehens liegt in der Verhinderung des Transfers kinetischer Energie aufgrund von Raumladungseffekten (space charge effects, COULOMB-Explosion) (MAUL 1995, BUSCH 2004). Die Laserpulsfrequenz beträgt 80 Hz.

5.1.4 Das Massenspektrometer

Im Zentrum der Beschleunigungsstrecke des Massenspektrometers (MS, Abbildung 5-1, linke Kammer) kreuzen sich Molekular- und Laserstrahl. Der Laserstrahl bildet die X -Achse des Laborkoordinatensystems, der dazu senkrecht ausgerichtete Molekularstrahl die Y -Achse und die auf der X,Y -Ebene senkrecht stehende Spektrometerachse die Z -Achse.

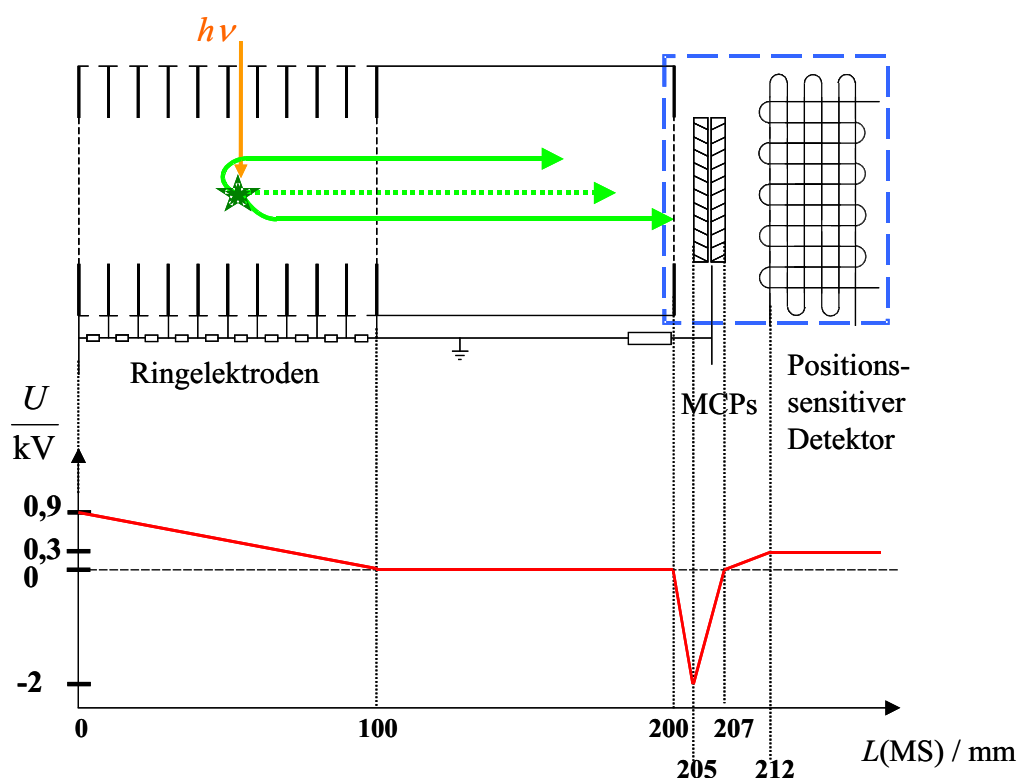


Abbildung 5-5 Darstellung des Potentialverlaufs in Abhängigkeit des Ortes $L(\text{MS})$ entlang der Spektrometerachse: Im oberen Teil der Abbildung wird das Massenspektrometer schematisch skizziert. Ein erzeugtes Ion wird durch die zwischen den Ringelektroden angelegten Potentialdifferenzen in Richtung feldfreier Driftstrecke beschleunigt. Dabei tritt eine Unterscheidung der Ionen in Bezug auf deren Geschwindigkeitskomponente parallel zur Spektrometerachse Z auf: Das Flugverhalten von Ionen mit $v_z = 0$ wird durch die grün gepunktete Linie repräsentiert. Besitzen Ionen beispielsweise eine Z -Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Detektors, so wird diese Komponente zu der im Beschleunigungsfeld erworbenen Geschwindigkeit addiert und das Ion erreicht früher den Detektor (untere grüne Linie). Die obere grüne Linie gibt den komplementären Fall wieder. An der Aufschlagfläche der ersten Mikrokanalplatte liegt eine Spannung U von -2 kV an. Die erzeugten Sekundärelektronen werden ihrerseits durch ein etwa $10^3 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ starkes Feld zum positionssensitiven Detektor beschleunigt, der unter einer Spannung von $0,3 \text{ kV}$ steht.

Der Laserstrahl liefert sowohl die Photolysephotonen als auch die Lichtquanten, die dem Nachweis der gebildeten Fragmente durch zustandsselektive Ionisation (REMPI, Kapitel 5.1.5) dienen. Diese doppelte Nutzung des Lasersystems wird als Einfarbenexperiment bezeichnet. Die erzeugten Ionen werden zur feldfreien Driftzone in einem elektrischen Feld $|\vec{E}_e|$ von bis zu $9 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ beschleunigt. Zur Kompensation der Unschärfe des Fragmentationsortes aufgrund der endlichen Ausdehnung des Laserfokus entlang der Spektrometerachse wird die Ortsfokussierungsbedingung $2 \cdot L_B = L_D$ eingehalten; $L_B = 5 \text{ cm}$ bezeichnet die Länge der Beschleunigungsstrecke ab dem Ionisationsort und $L_D = 10 \text{ cm}$ die Länge der Driftstrecke. Eine Darstellung des elektrischen Feldverlaufes im Massenspektrometer ist in Abbildung 5-5 zu finden. Einzelne Ionen werden nach Durchlaufen der Driftstrecke durch zwei in Chevron-Konfiguration angeordnete Mikrokanalplatten ($\varnothing 8 \text{ cm}$, MCPs, micro-channel plates) (Firma Galileo) detektiert (LAMPTON 1981). Das aus dem Ladeschaltkreis der Mikrokanalplatten am Digitaloszilloskop nach Entkopplung von der Hochspannung und Vorverstärkung erhaltene Signal wird ausschließlich für Justagezwecke und zur Bestimmung der über die beobachteten Ionen gemittelten Flugzeit \bar{t} (TOF, time-of-flight) genutzt. Nachfolgend werden die resultierenden Sekundärelektronen mittels des positionssensitiven Detektors analysiert, der sämtliche drei Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen detektierten Ionen liefert.

5.1.5 Die zustandsselektive Ionisation

Für den zustandsselektiven Nachweis der gebildeten Fragmente (Chlor- und Bromatome) sowie des Testmoleküls Chlorwasserstoff für die Ermittlung der Molekularstrahlcharakteristika wird die Methode der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (REMPI – resonance enhanced multiphoton ionization) eingesetzt. Aus einem Ausgangszustand $''$ wird mit m Photonen resonant in einen Zustand $'$ angeregt. In einem zweiten Schritt erfolgt die Ionisation des Teilchens durch Zufuhr von n Photonen aus dem Zustand $'$ heraus. Man spricht in diesem Falle von einem $(m+n)$ -REMPI-Nachweis. Dieser ist zustandsselektiv für den Ausgangszustand $''$, und der Ionenstrom am Teilchendetektor (Mikrokanalplatten) ist ein Maß für die Besetzung des Ausgangszustandes $''$. Durch die Überführung des nachzuweisenden Teilchens in ein Ion und ein Elektron wird die Bewegung des Teilchens nicht weiter beeinflusst, da aufgrund der Gültigkeit der Impulserhaltung und der enormen Massendifferenz das Elektron mit fast der gesamten verfügbaren Überschussenergie aus diesem Prozeß ausgestoßen wird. Im Falle des (1+1)-REMPI-Nachweises von NO ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ bei $\lambda = 226,2 \text{ nm}$) konnte dennoch eine durch den Elektronenrückstoß verursachte Geschwindigkeitsverteilung der NO^+ -Ionen mit einer theoretischen Maximalgeschwindigkeit von $14,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ mit der in

dieser Arbeit verwandten Apparatur aufgelöst werden (CHICHININ et al. 2004). In Anbetracht der in dieser Arbeit gemessenen Fragmentgeschwindigkeiten von bis zu $5000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ist dieser Beitrag vernachlässigbar.

Zur (2+1)-REMPI-Detektion der Chlorwasserstoffmoleküle ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) wird der von AREPALLI et al. (1985) veröffentlichte Übergang $\text{V}^1\Sigma^+ (v' = 12, J') \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'')$ genutzt. Dabei treten Störungen in bezug auf die Intensität, Linienposition und die Rotationskonstanten aufgrund der nahezu adiabatischen Natur des bei geringen Kerndistanzen anzusiedelnden RYDBERG-Zustandes $\text{E}^1\Sigma^+$ und des bei großen Kernabständen anzutreffenden Ionenpaarzustandes $\text{V}^1\Sigma^+$ auf (DOUGLAS und GREENING 1979, GREEN und WALLACE 1992). Die Linienpositionen der verwandten REMPI-Übergänge werden nach den Gleichungen (4-2), (4-13), (4-16) und (4-17) mittels der in Tabelle [5-2] wiedergegebenen Werte berechnet (Tabelle [5-3]). Abbildung 5-6 präsentiert ein (2+1)-REMPI-Spektrum dieses Überganges von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ bei Raumtemperatur. Zu sehen sind drei Subspektren: O-, Q- und S-Zweig, wobei der O- und der S-Zweig eine geringere Intensität aufweisen (CALLAGHAN et al. 1987). Bei Raumtemperatur sind Rotationsniveaus $J'' \leq 8$ besetzt. Abbildung 5-7 zeigt das Energieschema des (2+1)-REMPI-Nachweises von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ für die ersten vier Q-Zweig-Absorptionslinien.

Tabelle [5-2] Ausgewählte spektroskopische Konstanten von Chlorwasserstoff ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$)

$\text{X}^1\Sigma^+$	$E_{el}'' = 0 \text{ cm}^{-1}$ $\omega_e'' = 2990,9463 \text{ cm}^{-1}$ $\omega_e x_e'' = 52,8186 \text{ cm}^{-1}$ $B_e'' = 10,593416 \text{ cm}^{-1}$ $\alpha_e'' = 0,30718 \text{ cm}^{-1}$ $D_e'' = 5,3194 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	HUBER und HERZBERG (1979)
$\text{V}^1\Sigma^+$	$(E_{el}' - E_{el}'') + [E_{vib}'(v' = 12) - E_{vib}''(v'' = 0)] = 84745,6 \text{ cm}^{-1}$ $B_{12}' = 3,9977 \text{ cm}^{-1}$ $D_{12}' = 1,876 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	KVARAN et al. (1998)

Tabelle [5-3] Mit den Werten aus Tabelle [5-2] berechnete Linienpositionen der (2+1)-REMPI-Übergänge $V^1\Sigma^+ (v'=12, J') \leftarrow X^1\Sigma^+ (v''=0, J'')$ des $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

J''	$\lambda(\text{O-Zweig}) / \text{nm}$	$\lambda(\text{Q-Zweig}) / \text{nm}$	$\lambda(\text{S-Zweig}) / \text{nm}$
0	—	236,000	235,934
1	—	236,036	235,925
2	236,175	236,108	235,952
3	236,327	236,216	236,016
4	236,516	236,359	236,115
5	236,740	236,539	236,250
6	237,001	236,755	236,421
7	237,297	237,006	236,628
8	237,631	237,294	236,871

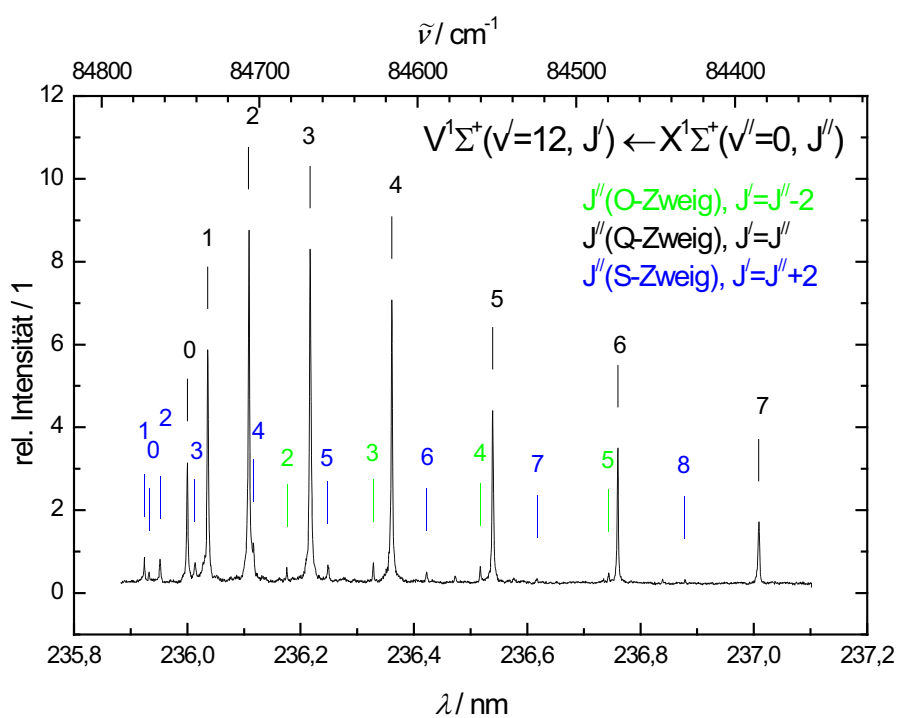


Abbildung 5-6 (2+1)-REMPI-Spektrum von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ bei Raumtemperatur (Trott-Kriegeskorte 2005)

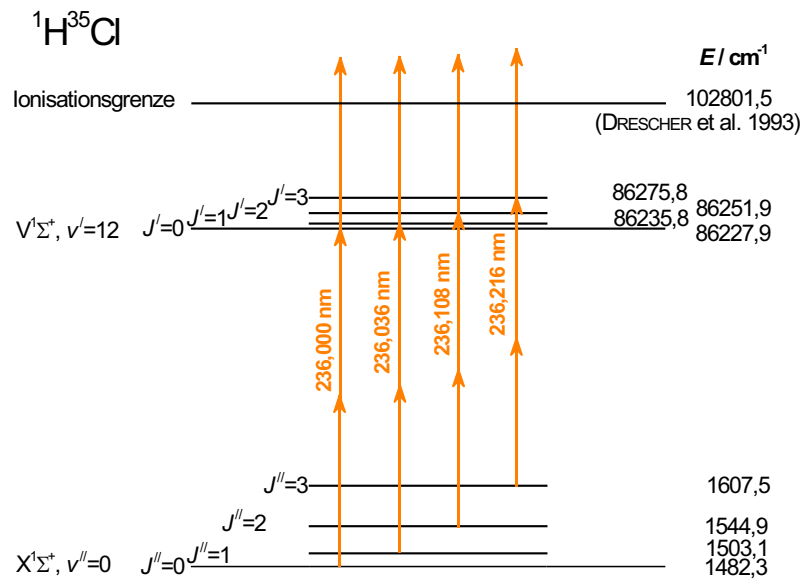


Abbildung 5-7 Ausgewählte (2+1)-REMPI-Übergänge $V^1\Sigma^+ (v' = 12, J') \leftarrow X^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'')$ des Q-Zweiges von Chlorwasserstoff ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$)

Chloratome werden ebenfalls über einen (2+1)-REMPI-Prozeß detektiert. In den hier durchgeführten Experimenten entstehen sowohl Chloratome im Grundzustand $^2\text{P}^\circ_{3/2}$ als auch im spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}^\circ_{1/2}$, der $882,3525 \text{ cm}^{-1}$ (MARTIN et al. 2004) über dem Grundzustand liegt. Die Detektion soll in einem Wellenlängenbereich von 232 nm bis 241 nm erfolgen; dazu werden folgende Übergänge gewählt: Chloratome Cl im Grundzustand werden via $4p \ ^2\text{S}^\circ_{1/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{3/2}$ bei 232,780 nm, via $4p \ ^2\text{D}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{3/2}$ bei 235,326 nm (häufige Literaturangabe: 235,336 nm), via $4p \ ^4\text{D}^\circ_{5/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{3/2}$ bei 237,721 nm und via $4p \ ^4\text{P}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{3/2}$ bei 240,584 nm ionisiert, Chloratome Cl* im spin-bahn-angeregten Zustand via $4p \ ^2\text{S}^\circ_{1/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{1/2}$ bei 235,196 nm (häufige Literaturangabe: 235,205 nm), via $4p \ ^2\text{D}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{1/2}$ bei 237,795 nm und via $4p \ ^4\text{D}^\circ_{5/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{1/2}$ bei 240,240 nm (AREPALLI et al. 1985, ASCENZI et al 1999, CHEN et al. 1999, ROTH 2001, MARTIN et al. 2004) (Abbildung 5-8). Üblicherweise werden die Übergänge um 235 nm genutzt.

Das mittlere Verzweigungsverhältnis $\bar{\phi}(\text{Cl}^*)$ zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen des Chloratoms ist folgendermaßen definiert:

$$\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = \frac{N(\text{Cl}^*)}{N(\text{Cl}) + N(\text{Cl}^*)} \quad (5-7a)$$

mit den Besetzungszahlen $N(\text{Cl})$ und $N(\text{Cl}^*)$ der beiden Zustände. Um das Verzweigungsverhältnis

$\bar{\phi}(\text{Cl}^*)$ aus den gemessenen integralen REMPI-Signalintensitäten $S(\text{Cl})$ und $S(\text{Cl}^*)$ zu berechnen, wird ausschließlich das Oszillatorstärkenverhältnis $B_f = f(\text{Cl})/f(\text{Cl}^*)$ benötigt und nicht die literatur-unbekannten Oszillatorstärken $f(\text{Cl})$ und $f(\text{Cl}^*)$:

$$\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = \frac{B_f \cdot S(\text{Cl}^*)}{S(\text{Cl}) + B_f \cdot S(\text{Cl}^*)} \quad (5-7b)$$

Für das Oszillatorstärkenverhältnis B_f der (2+1)-REMPI-Übergänge $4p^2D^{\circ}_{3/2} \leftarrow 3p^2P^{\circ}_{3/2}$ bei 235,326 nm und $4p^2S^{\circ}_{1/2} \leftarrow 3p^2P^{\circ}_{1/2}$ bei 235,196 nm wird in der Literatur neben den älteren Werten [1,25 (CAO et al. 1994); $0,85 \pm 0,10$ (LIYANAGE et al. 1995); $1,1 \pm 0,1$ (TONOKURA et al. 1997); $1,17 \pm 0,14$ (LAMBERT et al. 1998)] der in dieser Arbeit verwandte Wert $B_f = 1,06 \pm 0,17$ von REGAN et al. (1999) angegeben.

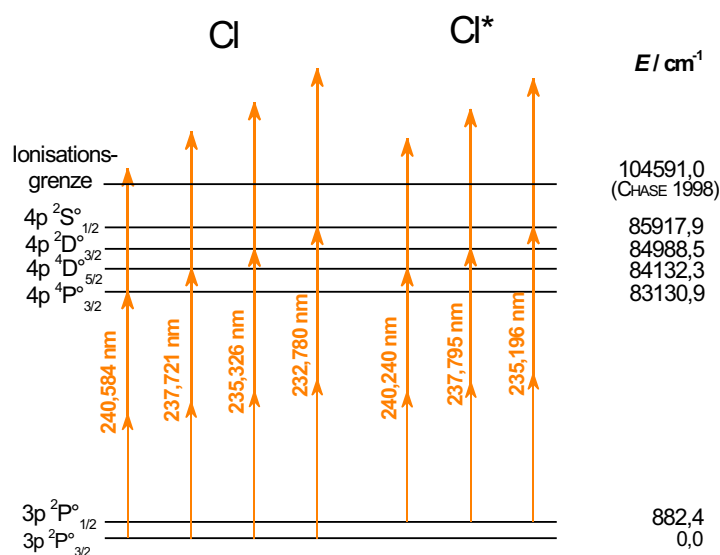


Abbildung 5-8 Ausgewählte (2+1)-REMPI-Übergänge des Chloratoms [Energien nach MARTIN et al. (2004)]

Bromatome werden in der untersuchten Fragmentation ebenso wie Chloratome im Grundzustand und im spin-bahn-angeregten Zustand freigesetzt, wobei eine Energiedifferenz von $3685,24 \text{ cm}^{-1}$ beide trennt. Bromatome Br im Grundzustand werden durch Nutzung des Überganges $4p^4(^3P)6p^1(^2P_{3/2}) \leftarrow 4p^5(^2P_{3/2})$ in einem (2+1)-REMPI-Prozeß bei 229,220 nm detektiert, dem Nachweis der Bromatome Br* im spin-bahn-angeregten Zustand liegt der (2+1)-REMPI-Übergang $4p^4(^1S)5p^1(^2P_{3/2}) \leftarrow 4p^5(^2P_{1/2})$ bei 231,980 nm zugrunde (LOCK und QIAN 1998).

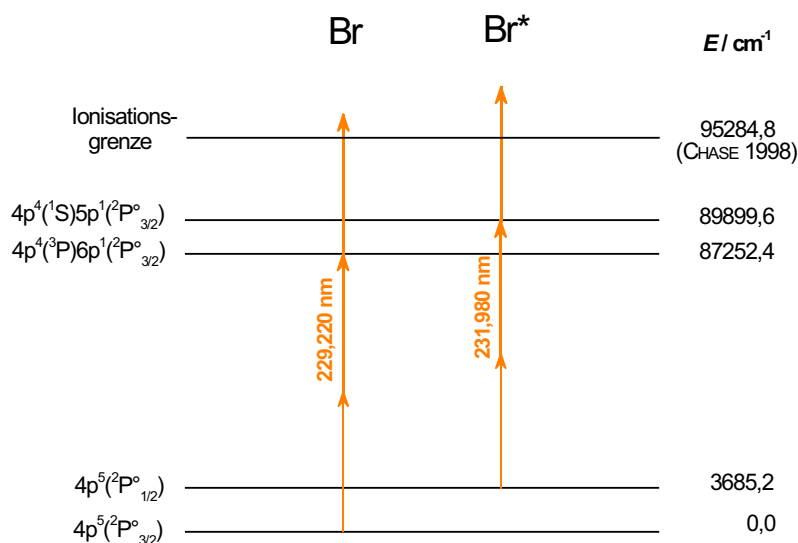


Abbildung 5-9 Ausgewählte (2+1)-REMPI-Übergänge des Bromatoms

Basierend auf den Übergangsenergien findet man bei MARTIN et al. (2004) für den erstgenannten Übergang $4p^4(^1D)5p^1(^2P^{\circ}_{3/2}) \leftarrow 4p^5(^2P^{\circ}_{3/2})$, für den anderen $4p^4(^3P_0)6p^1(^2P^{\circ}_{1/2}) \leftarrow 4p^5(^2P^{\circ}_{1/2})$. Im folgenden wird die von LOOCK und QIAN (1998) eingeführte Nomenklatur benutzt. Abbildung 5-9 zeigt das REMPI-Schema für den Br- und Br*-Nachweis.

Bei der resonant verstärkten Multiphotonenionisation gilt es zu beachten, daß die aus einer Photolyse stammenden Fragmente eine Eigengeschwindigkeit $|\vec{v}|$ von bis zu $5000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ besitzen. Fällt davon ein bestimmter Teil auf die Vektorkomponente parallel zum Laserlicht, so reicht die Farbstofflaserlinienbreite von etwa $0,3 \text{ cm}^{-1}$ (volle Halbwertsbreite für Zweiphotonenprozesse) nicht mehr aus, um den DOPPLER-Effekt ($\Delta \tilde{\nu} \approx 0,7 \text{ cm}^{-1}$ bei $v_{X \parallel \text{Laser}} = 5000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) zu kompensieren (WEDLER 1997):

$$\Delta \nu = \frac{v_0 \cdot v_{\parallel}}{c_0} \quad (5-8)$$

Die Frequenz ν_0 elektromagnetischer Strahlung ändert sich für ein Teilchen, das sich mit der Geschwindigkeit v_{\parallel} relativ zu der Quelle der Strahlung bewegt, um die Differenz $\Delta \nu$. Um dennoch alle erzeugten – also auch auf den Laserstrahl zufliegende und von diesem wegfliegende – Fragmente mit dem 3D-Imaging zu detektieren, wird zur Kompensation des Effektes (5-8) während der Messung über die diskrete Absorptionslinie gescannt. Der Scanbereich wird für jede Meßreihe gesondert über die DOPPLER-Profilbreite des REMPI-Prozesses für das jeweilige Photolysesystem bestimmt.

5.1.6 Der positionssensitive Detektor

Der in diesem Versuchsaufbau verwandte positionssensitive Detektor (Abbildung 5-10) besteht aus einer Delay-Line-Anode (Firma Roentdek GmbH, Kelkheim), die sich direkt hinter der Mikrokanalplattenanordnung befindet (JAGUTZKI et al. 1998, ALI et al. 1999). Ein zusätzliches Potential $U_{DL} = 300$ V beschleunigt die den Mikrokanalplatten entstammenden Sekundärelektronen zur Delay-Line-Anode.

Der Grundgedanke der Delay-Line-Anode, die im wesentlichen nichts anderes als einen langen Draht darstellt, liegt darin, daß irgendwo auf diesem Draht ein elektrisches Signal induziert wird, das sich mit identischer Geschwindigkeit c in beide Richtungen zu den Enden des Drahtes ausbreitet. Wird nun die Differenz zwischen den Ankunftszeiten der Signale an beiden Enden gemessen, kann aus dieser Differenz auf den Auftreffpunkt des Ereignisses (Ion, Photon) auf der Delay-Line geschlossen werden.

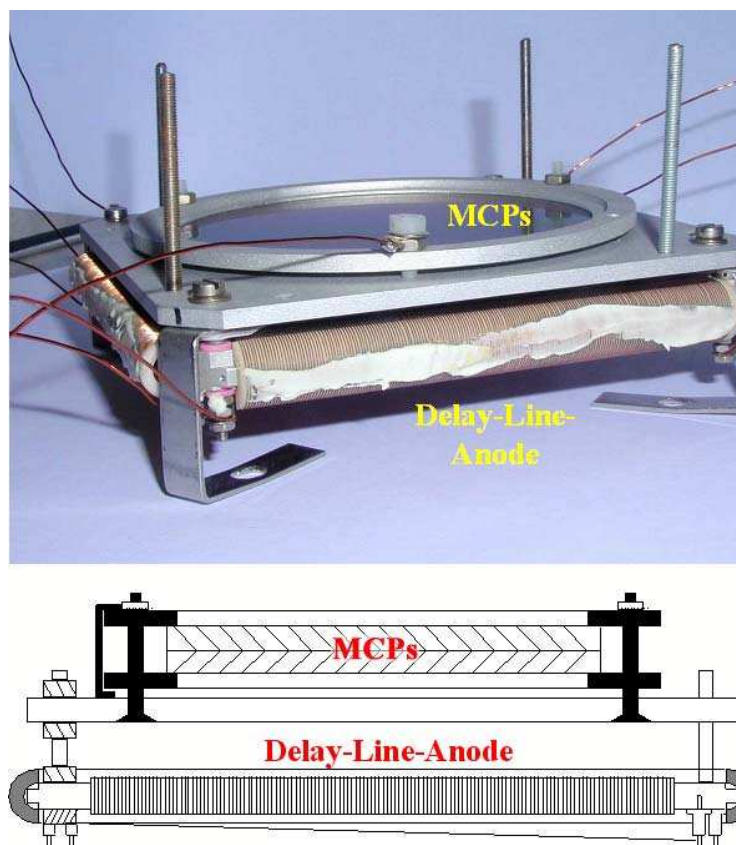


Abbildung 5-10 Photographie und schematische Darstellung der Detektoreinheit: Zwei MCPs sind in Chevron-Konfiguration zusammengeklammert. 5 mm hinter den MCPs ist die Delay-Line um seitliche Keramikkörper gewickelt.

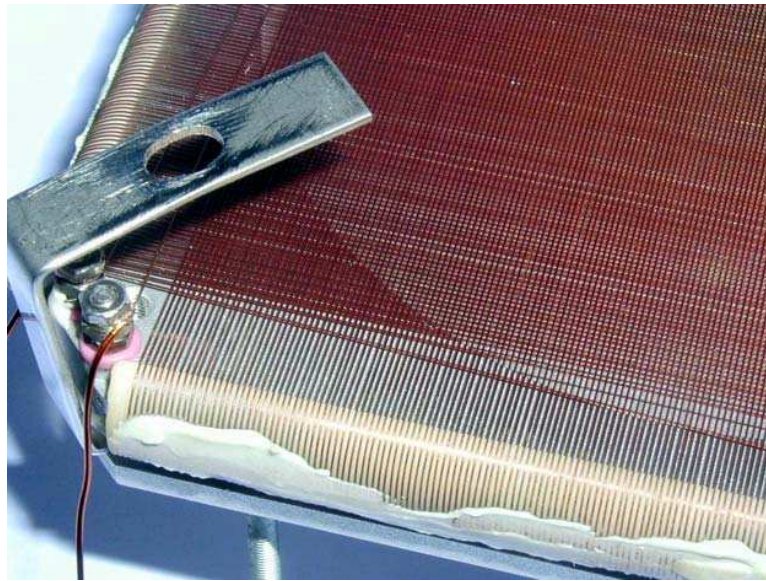


Abbildung 5-11 Photographie von einer Ecke des Delay-Line-Detektors; zu sehen sind beide spiralförmig gewickelten Delay-Lines für die X - und Y -Achse.

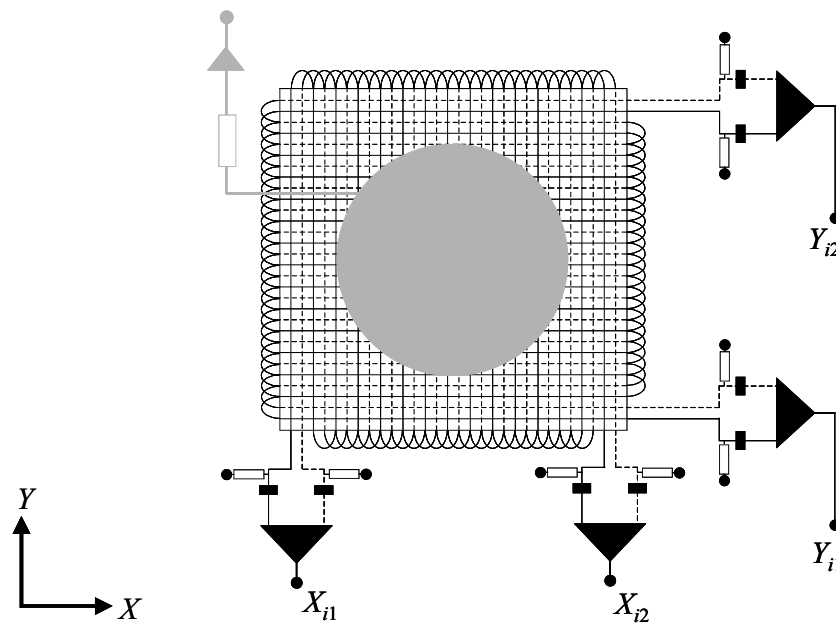


Abbildung 5-12 Delay-Line-Anode und MCPs in schematischer Darstellung: Der differentielle Vorverstärker reduziert die acht Signalleitungen auf vier. Die Benennung erfolgt durch die senkrecht zu den Wicklungen liegenden Achsen.

Für die direkte Ermittlung der Ereigniskoordinaten in der X,Y -Ebene besteht der Delay-Line-Detektor aus zwei orthogonal zueinander angeordneten Delay-Lines (Abbildung 5-11). Jede Delay-Line wird von einem Paar parallel zueinander verlaufender Drähte gebildet, die spiralförmig

um durch eine Metallkonstruktion stabilisierte Keramikkörper gewickelt sind. Zwischen dem als LECHER-Leitung bezeichneten Drähtepaar (JAGUTZKI 1994) liegt eine geringe Potentialdifferenz von ca. 30 V an, so daß zur Minimierung von Störungen beim Auftreffen einer Sekundärelektronenwolke ein differentielles Signal zwischen dem Haupt- und dem Referenzdraht erhalten wird (Abbildung 5-12) (SOBOTKA und WILLIAMS 1988, JAGUTZKI et al. 2002, LAMPTON et al. 1987).

Die Z-Komponente eines Ereignisses wird aus dem Auftreffzeitpunkt auf dem Delay-Line-Detektor ermittelt.

Zusammenfassend erzeugt jede durch ein einzelnes Ion i oder Photon in den Mikrokanalplatten initiierte Sekundärelektronenwolke vier differentielle Laufzeitsignale, von denen jeweils zwei einer Delay-Line zuzuordnen sind: X_{i1} und X_{i2} sowie Y_{i1} und Y_{i2} . Dabei bezeichnen X und Y die Koordinaten der Delay-Line-Anode und 1 und 2 die beiden Enden einer jeden Delay-Line.

5.1.7 Die Auswertungselektronik

Die Aufbereitung der Delay-Line-Detektor-Signale zur weiteren elektronischen Datenverarbeitung mittels eines PCs erfordert sechs Stufen: Die acht Signale der beiden LECHER-Leitungen des Delay-Line-Detektors werden zuerst getrennt voneinander von der Versorgungsspannung der Anode entkoppelt. Zweitens verstärkt ein differentieller Vorverstärker ausschließlich die Unterschiede zwischen der jeweiligen Haupt- und Referenzleitung, so daß vier differentielle Signale erhalten werden. Drittens erfolgt basierend auf der Flugzeit eine den MS-Aufbau nutzende massenspezifische Signalselektion mittels eines Zeitfensters (time gate), das durch die Triggersignale eines Delay-Generators gesteuert wird. Dieser wird über eine Photodiode durch den die Messung initiiierenden Laserpuls gestartet. Ein Constant Fraction Diskriminator transformiert viertens beliebig geformte Signale einer bestimmten Mindestbreite und -amplitude in NIM-(nuclear instrumentation methods)-konforme Rechtecksignale. Fünftens separiert ein Demultiplexer mehrere auf einer Leitung eingehende Signale auf unterschiedliche Ausgangskanäle, so daß jeder Kanal nur von einer Information belegt wird. In der letzten Stufe überführt ein Time-To-Digital-Konverter (TDC) die Verzögerungszeiten, mit denen dieser erreicht wird, in computerkompatible binäre Zahlen. Dieser Konverter benötigt zur vorbereitenden Aktivierung und zum Start jeweils ein Triggersignal des Delay-Generators. Nach Erhalt des Startpulses wandelt der Time-To-Digital-Konverter innerhalb eines vorher festgelegten Zeitfensters Δt_{TDC} von wahlweise 100 ns, 200 ns, 400 ns oder 800 ns die von ihm seit seinem Start ermittelten Verzögerungszeiten jedes der vier Laufzeitsignale in Integervariable I_{X11} , I_{X12} , I_{Y11} und I_{Y12} des Wertebereiches 0 TDCU bis 4095 TDCU (TDCU – time-to-digital converter units) um.

Summa summarum konvertiert die Auswertungs Elektronik die vier differentiellen Laufzeit-signale X_{i1} , X_{i2} , Y_{i1} und Y_{i2} in vier Integervariable $I_{X_{i1}}$, $I_{X_{i2}}$, $I_{Y_{i1}}$ und $I_{Y_{i2}}$.

5.1.8 Datenanalyse und -konvertierung

Aufgabe der Datenanalyse und -konvertierung ist einerseits die über eine Schnittstelle auf einen Computer als Integerwerte übertragenen Laufzeitsignale auf ihre Plausibilität zu prüfen und andererseits die Integerwerte in den dreidimensionalen SI-Geschwindigkeitsvektor des jeweiligen Fragmentes zu überführen.

Die dem Computer zu Verfügung stehenden Integerwerte $I_{X_{i1}}$, $I_{X_{i2}}$, $I_{Y_{i1}}$ und $I_{Y_{i2}}$ müssen folgenden zwei Bedingungen genügen, falls sie auf einem gültigen Ereignis, i. e. einem realen Ion, basieren:

- i. Sie müssen innerhalb des aktiven Durchmessers der Mikrokanalplatten von $2 \cdot R_{MCP} = 80$ mm liegen.
- ii. Aufgrund der konstanten Drahtlänge der Leitungen und den konstanten Verzögerungen beim Durchlauf der Auswertungs Elektronik müssen die Summen der durch den Time-To-Digital-Konverter ermittelten Verzögerungszeiten konstant und identisch sein:

$$I_{X_{i1}} + I_{X_{i2}} = I_{Y_{i1}} + I_{Y_{i2}} = \text{konstant} \quad (5-9)$$

Werden diese Bedingungen erfüllt, werden diese Daten aufgenommen und mittels des Programms ALENKA von Dr. A. CHICHININ (Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Rußland) gespeichert. Pro Meßreihe, d. h. unter unveränderten Meßbedingungen, werden ca. 30000 Ionen detektiert.

Anschließend erfolgt die Konvertierung der in TDCU gemessenen Daten in die Koordinaten X_i und Y_i der Auftreffposition des Ions i in SI-Einheiten:

$$X_i = \frac{\alpha_{TDC} \cdot R_{MCP} \cdot (I_{X_{i1}} - I_{X_{i2}})}{I_{max}} \quad (5-10a)$$

$$Y_i = \frac{\alpha_{TDC} \cdot R_{MCP} \cdot (I_{Y_{i1}} - I_{Y_{i2}})}{I_{max}} \quad (5-10b)$$

Dabei berücksichtigen $\alpha_{TDC} = \frac{\Delta t_{TDC}}{100 \text{ ns}}$ die am Digital-To-Time-Konverter gewählte Auflösung $\frac{\Delta t_{TDC}}{4095 \text{ TDCU}}$ und I_{max} den maximal erreichbaren Integerwert in TDCU. Dieser mit dem Radius

R_{MCP} korrespondierende Wert ist durch Bestrahlung des Detektors mit α -Teilchen zu

$I_{max} = (3142 \pm 35)$ TDCU bei $\alpha_{TDC} = 1$ bestimmt worden (EINFELD 2002). Sämtliche Messungen dieser Arbeit beziehen sich auf einen α_{TDC} -Wert von 4. Aufgrund der Zylindersymmetrie der untersuchten Photolyseprozesse (Kapitel 3) läßt sich der Ort der Fragmentation als Schwerpunkt der X_i - und Y_i -Koordinaten durch arithmetische Mittelung über die N nachgewiesenen Ionen bestimmen:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (5-11a)$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \quad (5-11b)$$

Der Auftreffzeitpunkt T_i der Elektronenwolke in Bezug auf den TDC-Start ist hinreichend definiert durch die arithmetische Mittelung der Verzögerungszeiten einer jeden Delay-Line:

$$T_i \equiv \frac{I_{Xi1} + I_{Xi2}}{2} = \frac{I_{Yi1} + I_{Yi2}}{2} \quad (5-12)$$

Zur Verbesserung der Genauigkeit werden allerdings alle vier Integerwerte zur Bestimmung des in TDCU angegebenen Zeitpunktes T_i ausgewertet:

$$T_i = \frac{I_{Xi1} + I_{Xi2} + I_{Yi1} + I_{Yi2}}{4} \quad (5-13)$$

T_i wird durch Multiplikation mit dem Faktor τ in SI-Einheiten konvertiert:

$$\tau = \frac{\alpha_{TDC} \cdot 100 \text{ ns}}{4095 \text{ TDCU}} \quad (5-14)$$

Die gesamte Flugzeit t_i zwischen der Erzeugung des Ions i und der Detektion ergibt sich folgendermaßen:

$$t_i = \bar{t} + (T_i - \bar{T}) \cdot \tau \quad (5-15)$$

In der Meßpraxis ist die mittlere Flugzeit \bar{t} genau und leicht zugänglich. Erhalten wird \bar{t} als Zeitdifferenz zwischen den auf dem Oszilloskop dargestellten Mikrokanalplattensignalen des gestreuten Laserlichtes und des Flugzeitprofilzentrums der beobachteten Ionen. $\bar{T} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i$ beschreibt das mit \bar{t} korrespondierende Zentrum der aus N Ereignissen bestehenden Auftreffzeitpunktverteilung. Alle Ionen, deren Flugzeit $t_i = \bar{t}$ beträgt, besitzen keine Geschwindigkeitskomponente in Z-Richtung. Somit beschreibt \bar{t} den Schwerpunkt der Verteilung in Z-Richtung.

In einem letzten Schritt lassen sich die Größen X_i , Y_i und t_i unter Berücksichtigung des Fragmentationszentrums $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{t})$ der jeweiligen Messung zu den drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors \vec{v}_i kombinieren:

$$v_{ix} = \frac{X_i - \bar{X}}{t_i} \quad (5-16a)$$

$$v_{iy} = \frac{Y_i - \bar{Y}}{t_i} \quad (5-16b)$$

$$v_{iz} = a_{iz} \cdot (\bar{t} - t_i) \quad (5-16c)$$

Dabei steht a_{iz} für die Beschleunigung, die ein Ion in dem Massenspektrometer erfährt. Im idealen Fall einer $2 \cdot L_B = L_D$ -Geometrie (Kapitel 5.1.4) entfällt für die Bestimmung der Beschleunigung a_{iz} die Notwendigkeit, die Masse m_i und die Ladung q_i des Ions sowie die Beschleunigungsfeldstärke $|\vec{E}|$ zu kennen. Allein die Kenntnis der Länge der Beschleunigungsstrecke L_B und der mittleren Flugzeit \bar{t} reichen für die Bestimmung von a_{iz} aus (MAUL 1995):

$$a_{iz} = \frac{8 \cdot L_B}{\bar{t}^2} \quad (5-17a)$$

Im allgemeinen Falle ergibt sich a_{iz} zu:

$$a_{iz} = \frac{q_i \cdot |\vec{E}|}{m_i} \quad (5-17b)$$

Um nun die Geschwindigkeitsverteilung $P_v(|\vec{v}|)$ zu ermitteln, müssen nur noch die Beträge der Geschwindigkeitsvektoren $|\vec{v}_i|$ der der Photolyse entstammenden ionisierten Fragmente i mittels des Satzes des PYTHAGORAS im dreidimensionalen Raum bestimmt werden:

$$|\vec{v}_i| = \sqrt{v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2} \quad (5-18)$$

und deren Wahrscheinlichkeiten statistisch ausgewertet werden. Diese Geschwindigkeitsverteilungen stehen in direktem Zusammenhang zu den in Kapitel 2.3 vorgestellten Verteilungen $P_E(E_{kin,j})$ der kinetischen Energie einer Spezies j :

$$P_v(|\vec{v}_j|) \, d|\vec{v}_j| = P_E(E_{kin,j}) \, dE_{kin,j} \quad (5-19)$$

Die Untersuchung der Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilungen erfolgt nach der in Kapitel 3 dargelegten Methode. Diese Datenanalysen werden mit der von Dr. A. CHICHININ programmierten Software REMPI 2.2 durchgeführt.

5.1.9 Charakterisierung des Molekularstrahles

Zur Charakterisierung des Molekularstrahles wird ein Experiment gewählt, das allein aus dem REMPI-Nachweis einer mit einem Trägergas verdünnten Molekülspezies besteht. Die Ziel-

setzung ist die Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit und deren Verteilung sowie der Besetzung spektroskopischer Zustände. Hierzu sind zwei Experimenttypen notwendig:

- Ermittlung der zweidimensionalen Verteilungen der Testmoleküle in der X,Y -Ebene zuzüglich des eindimensionalen Flugzeitprofils unter Variation des Beschleunigungsfeldes und damit der mittleren Flugzeit und
- Messung der Signalintensität beim Wellenlängenscan über die Absorptionslinien populierter Niveaus.

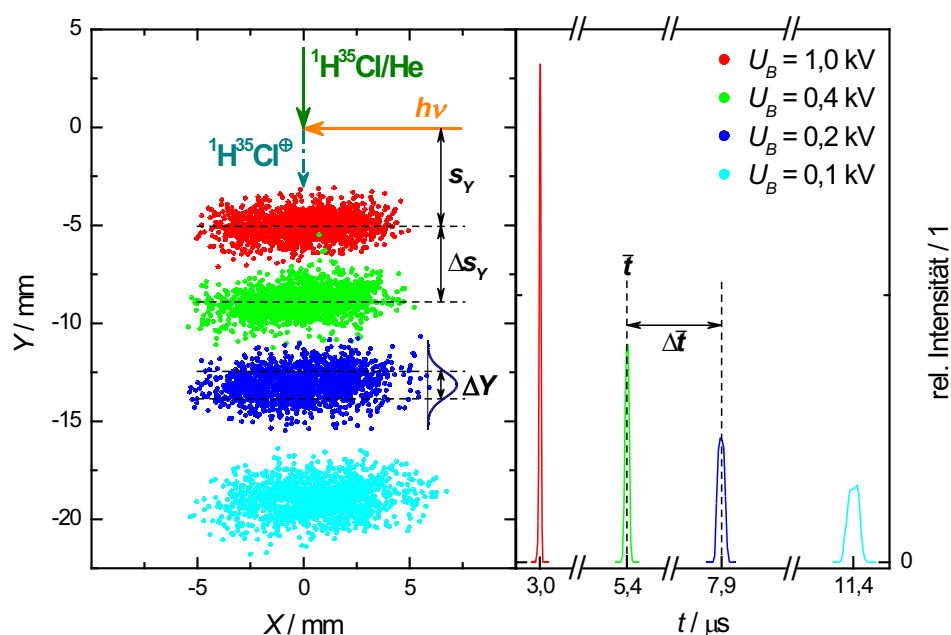


Abbildung 5-13 Links ist die zweidimensionale Verteilung der durch (2+1)-REMPI nachgewiesenen $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen unter verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_B dargestellt. Aus der Flugstrecke s_Y zwischen Ionisation und Detektion wird die Geschwindigkeit u_{exp} des Helium-Molekularstrahles und aus der Breite ΔY der Verteilung in Flugrichtung die Translationstemperatur T_Y des Molekularstrahles bestimmt. Rechts werden die zugehörigen Flugzeitprofile gezeigt, deren jeweiliges Zentrum \bar{t} die Bezugsgröße zu s_Y bzw. ΔY bildet.

Als Testmolekül wurde $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ in den Trägergasen Helium bzw. Argon gewählt. Der Volumenanteil an HCl in seiner natürlichen Isotopomerenhäufigkeit beträgt 4,9%. Die Detektion des im Molekularstrahl befindlichen $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ erfolgt in einem (2+1)-REMPI-Prozeß via $\text{V}^1\Sigma^+ (v' = 12, J' = 0) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = 0)$ bei 236,000 nm. Abbildung 5-13 zeigt die zweidimensionalen $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ -Verteilungen und die dazugehörigen Flugzeitspektren unter verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_B .

Es zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(Y)$ entlang der Ausbreitungsrichtung Y des Molekularstrahles GAUSS-Form aufweisen:

$$P(Y) \propto e^{-4 \ln 2 \left(\frac{Y-s_Y}{\Delta Y} \right)^2} \quad (5-20)$$

mit der Y -Komponente der Flugstrecke s_Y zwischen Ionisations- und Detektionsort als Zentrum und der vollen Halbwertsbreite ΔY der Verteilung. Die Kollektivgeschwindigkeiten u_{exp} der Helium- und Argon-Molekularstrahlen sind einfach gegeben durch:

$$u_{exp} = \frac{\Delta s_Y}{\Delta \bar{t}} \quad (5-21)$$

wobei Δs_Y und $\Delta \bar{t}$ Differenzen zwischen den Y -Schwerpunktskoordinaten s_Y und den mittleren Flugzeiten \bar{t} zweier Messungen darstellen, da die Koordinaten des Ionisationsortes nicht bekannt sind. Abbildung 5-14 zeigt die linearen Regressionen zur Bestimmung der Geschwindigkeiten u_{exp} .

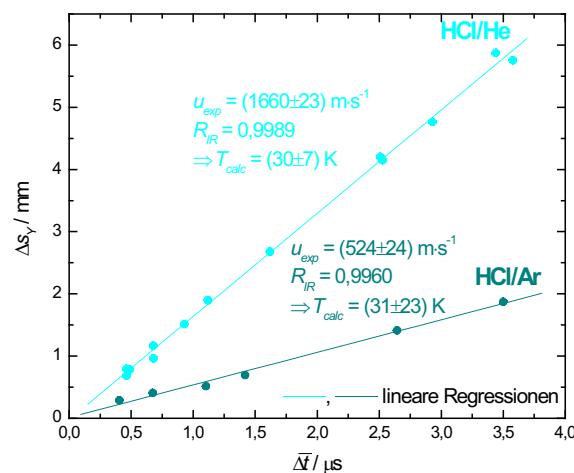


Abbildung 5-14 Auftragung der Flugstreckendifferenzen Δs_Y gegen die Flugzeitdifferenzen $\Delta \bar{t}$: Die Steigungen der Regressionsgeraden ergeben die Kollektivgeschwindigkeiten u_{exp} der HCl/He- und HCl/Ar-Molekularstrahlen (R_{IR} – Korrelationskoeffizient).

Mit der theoretischen Maximalgeschwindigkeit u_{max} des Molekularstrahles (5-4) läßt sich die innere Temperatur T_{calc} des Molekularstrahles ermitteln, die um so geringer ist, je stärker sich die Werte u_{max} und u_{exp} annähern:

$$T_{calc} = T_0 \left[1 - \left(\frac{u_{exp}}{u_{max}} \right)^2 \right] \quad (5-22)$$

Die GAUSS-Verteilung (5-20) ist zurückzuführen auf die durch die Translationstemperatur T_Y charakterisierte Geschwindigkeitsverteilung $P(v_y)$ entlang der Y -Achse mit der Masse m_{HCl} des HCl-Moleküls:

$$P(v_y) \propto e^{-\frac{m_{\text{HCl}}(v_y - u_{\text{exp}})^2}{2 \cdot k \cdot T_Y}} \quad (5-23)$$

Durch Ersetzen von $(v_y - u_{\text{exp}}) = (Y - s_Y)/\bar{t}$ ergibt sich durch Vergleich der Proportionalitäten (5-20) und (5-23) die Abhängigkeit zwischen ΔY und T_Y :

$$T_Y = \frac{m_{\text{HCl}} \left(\frac{d\Delta Y}{d\bar{t}} \right)^2}{8 \cdot k \cdot \ln 2} \quad (5-24)$$

Dabei entspricht $(d\Delta Y)/(d\bar{t})$ der Steigung der in Abbildung 5-15 dargestellten Graphen.

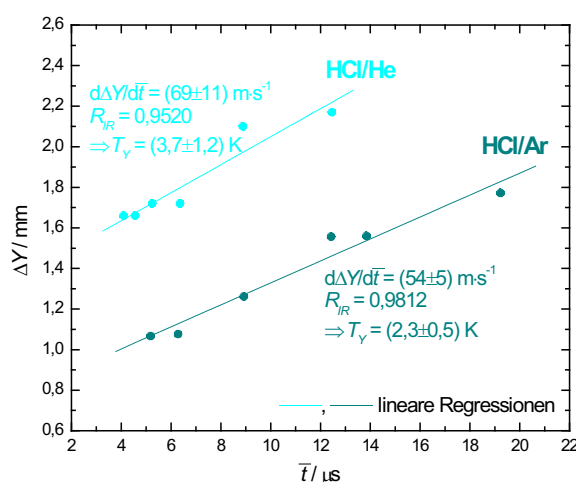


Abbildung 5-15 Auftragung der vollen Halbwertsbreiten ΔY gegen die Flugzeiten \bar{t} : Aus den Steigungen der Regressionsgeraden werden die Translationstemperaturen T_Y der HCl/He- und HCl/Ar-Molekularstrahlen berechnet (R_{IR} – Korrelationskoeffizient).

Des weiteren werden (2+1)-REMPI-Spektren der $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ -Moleküle im Molekularstrahl aufgenommen. Abbildung 5-16 zeigt eindeutig die Vereinfachung der Molekülspektren im Molekularstrahl im Vergleich zu dem in Abbildung 5-6 dargestellten Raumtemperaturspektrum. Die Besetzung $N(J'')$ der Rotationszustände J'' folgt unter Annahme des starren Rotators der in Gleichung (4-5) vorgestellten BOLTZMANN-Verteilung:

$$N(J'') \propto (2J''+1) \cdot e^{-\frac{B_0'' \cdot J''(J''+1)}{k \cdot T_{rot}}} \quad (5-25a)$$

mit der Rotationstemperatur T_{rot} und der auf den in HUBER und HERZBERG (1979) veröffentlichten Daten basierenden Rotationskonstante $B_0'' = 10,43983 \text{ cm}^{-1}$. Die in den REMPI-Spektren gemessenen relativen integralen Intensitäten nutzend erfolgt eine Auftragung in Form der linearisierten Beziehung (5-25a) mit der die Rotationstemperatur enthaltenden Steigung:

$$-\frac{1}{T_{rot}} = \frac{d \ln \frac{N(J'')}{(2J''+1)}}{d \frac{B_0'' \cdot J''(J''+1)}{k}} \quad (5-25b)$$

Abbildung 5-17 zeigt die dazugehörigen BOLTZMANN-Plots. Tabelle [5-4] faßt sämtliche erhaltenen Molekularstrahlcharakteristika zusammen.

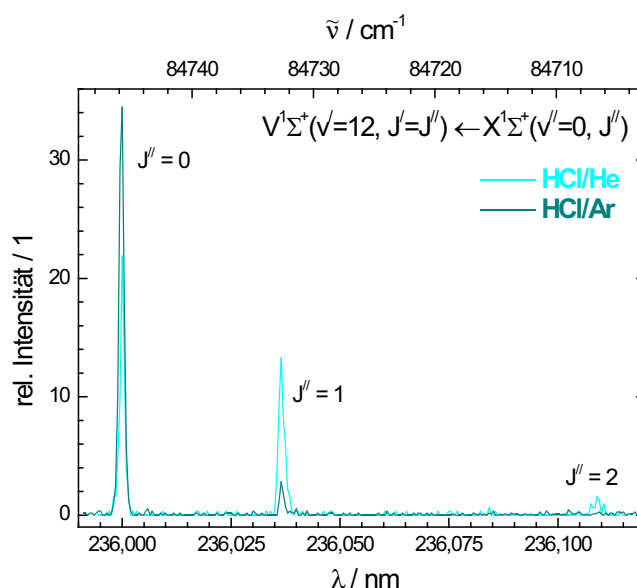


Abbildung 5-16 (2+1)-REMPI-Spektren von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ im Molekularstrahl mit Helium bzw. Argon als Trägergas: Der dargestellte Q-Zweig beweist, daß im HCl/He-Molekularstrahl ausschließlich die drei energetisch niedrigsten Rotationsniveaus des Schwingungsgrundzustandes im elektronischen Grundzustand populierte sind und im HCl/Ar-Molekularstrahl sogar nur die Rotationsniveaus $J'' = 0, 1$.

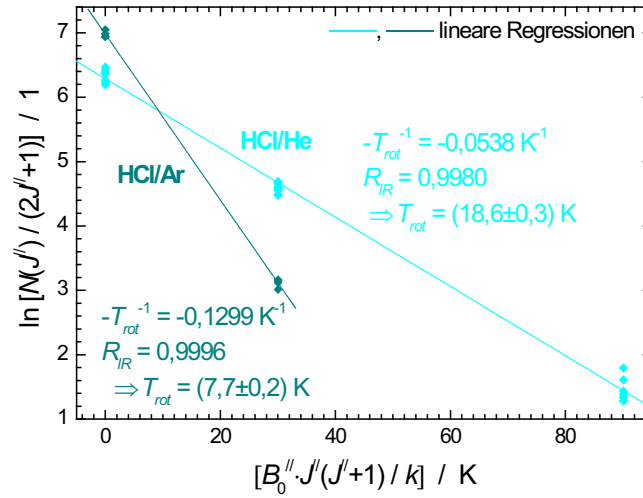


Abbildung 5-17 BOLTZMANN-Plots zur Bestimmung der Molekularstrahl-Rotationstemperatur T_{rot} von Chlorwasserstoff in den Trägergasen Helium und Argon.

Betrachtet man die Wirkungen der Trägergase Helium und Argon auf die Eigenschaften des Molekularstrahles und der HCl-Moleküle, so sind vor allem zwei für das hier angewandte 3D-Imaging wichtige Phänomene zu nennen:

- i. Die HCl-Moleküle im Molekularstrahl sind kalt, wie die spektroskopisch bestimmte Rotationstemperatur T_{rot} zeigt. Dies bedeutet unmittelbar, daß nur sehr wenige Rotationsniveaus besetzt sind und so die HCl-Moleküle in wenigen, gut definierten Zuständen vorliegen, aus denen heraus die Photolyse eingeleitet wird. Die niedrigen Translations Temperaturen stehen für eine geringe ungeordnete Bewegung der Moleküle. Zusammenge nommen vereinfacht dies die Energiebilanzen (2-2) und (2-7) der Photolyseprozesse, indem die interne Energie der Eduktmoleküle aufgrund ihrer Geringfügigkeit vernach lässigt werden darf. Ein Vergleich beider Trägergase bestätigt, daß Argon die besseren Kühleigenschaften aufgrund des besseren Impulsübertrags zu HCl besitzt.
- ii. Der zweite Vorteil des Molekularstrahles liegt in seiner Kollektivgeschwindigkeit u_{exp} . Dies begünstigt beim 3D-Imaging die Identifikation der dem zu untersuchenden Prozeß entstammenden Ereignisse, die sich bis zum Auftreffen auf dem Detektor von dem parallel zur X -Achse liegenden Laserstrahl um die Distanz $s_Y = u_{exp} \cdot \bar{t}$ entfernt haben. Das Zentrum der Verteilungen der Hintergrundmoleküle, d. h. von Teilchen, die Raumtemperatur ange nommen haben und noch nicht aus der Spektrometerkammer abgepumpt worden sind,

befindet sich dahingegen auf der Position des Laserstrahles. Somit ist eine räumliche Diskriminierung der beiden Verteilungen gegeben und die Verteilung der Photolyseprodukte aus dem Molekularstrahl kann auf einfache Weise aus den Meßdaten extrahiert werden. In diesem Fall gewinnt das Helium aufgrund seiner geringen Masse den Vergleich: Die Diskriminierungsdistanz s_Y ist über dreimal größer als bei Verwendung von Argon als Trägergas. Deswegen ist Helium zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei Photolysen untersuchenden Experimenten das Trägergas der Wahl.

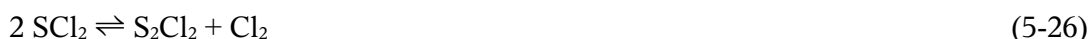
Tabelle [5-4] Molekularstrahlcharakteristika mit $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ als Testmolekül (Details im Text); die Temperaturen T_{calc} , T_Y und T_{rot} beschreiben verschiedene Eigenschaften des Molekularstrahles, die natürlich unterschiedliche Ausprägungen besitzen.

Trägergas	$u_{\text{max}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$u_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$T_{\text{calc}} / \text{K}$	T_Y / K	$T_{\text{rot}} / \text{K}$
He	1751	1660 ± 23	30 ± 7	$3,7 \pm 1,2$	$18,6 \pm 0,3$
Ar	554	524 ± 24	31 ± 23	$2,3 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,2$

Ein Vergleich der in Tabelle [5-4] wiedergegebenen Ergebnisse mit Literaturdaten von EINFELD (2002) zeigt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung. Ein quantitativer Vergleich ist nicht möglich, da sowohl ein anderes Testmolekül (Stickstoffmonoxid) als auch ein viel geringer, die Trägergaseigenschaften weniger verfälschender Volumenanteil von 0,05% verwandt worden sind.

5.2 Kühlfallendestillation von technischem Schwefeldichlorid

Kommerziell erhältliches Schwefeldichlorid SCl_2 ist nur mit einem Stoffmengenanteil von ca. 85% als technisches SCl_2 (Firma Aldrich) beziehbar. Den Hauptteil der Verunreinigungen bildet das mit dem Schwefeldichlorid im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 (ROSSER und WHITT 1960):



Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ist über die Freien Bildungsenthalpien $\Delta_f G_j$ der beteiligten Moleküle j bestimmbar:

$$\ln K = \ln \left\{ \prod_j a_j^{\nu_j} \right\}_{GG} = -\frac{\Delta_r G}{R \cdot T} = -\frac{1}{R \cdot T} \sum_j \nu_j \cdot \Delta_f G_j \quad (5-27)$$

mit den Aktivitäten a_j , den stöchiometrischen Koeffizienten ν_j , der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ und der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,31441 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Abbildung 5-18 zeigt die Temperatur-

abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in der Gasphase sowie den Anteil des Dischwefeldichlorid-Partialdruckes $p(\text{S}_2\text{Cl}_2)$ am Gesamtdruck der schwefelhaltigen Komponenten unter Annahme idealer Bedingungen; Berechnungsgrundlage sind die bei CHASE (1998) tabellierten Freien Bildungsenthalpien von SCl_2 und S_2Cl_2 . Außerdem gilt es zu berücksichtigen, daß das System SCl_2 - S_2Cl_2 - Cl_2 ein sehr komplexes Verhalten zeigt (ROSSER und WHITT 1960): Die Gleichgewichtseinstellung wird von hinreichenden Verzögerungen begleitet, um eine große Anzahl metastabiler Systeme zu verursachen, in denen das Gleichgewicht erst nach langer Zeit erreicht wird. Dies hat zur Folge, daß der für 300 K nach Zusammenhang (5-27) berechnete Anteil von nur ca. 1% Dischwefeldichlorid am Gesamtdruck der schwefelhaltigen Komponenten vor der Einstellung des Gleichgewichtes in einem von reinem SCl_2 ausgehenden System übertroffen werden kann.

Für das Studium der Photolyse von Schwefeldichlorid ist es notwendig, die Substanz in möglichst reiner Form vorliegen zu haben, um störende Einflüsse durch Verunreinigungen ausschließen zu können. Es ist bekannt (EINFELD 2002, EINFELD et al. 2002), daß die Hauptverunreinigung Dischwefeldichlorid bei einer Photolysewellenlänge von 235 nm ebenfalls fragmentiert und dabei Chloratome freisetzt, die somit einen experimentellen Beitrag liefern.

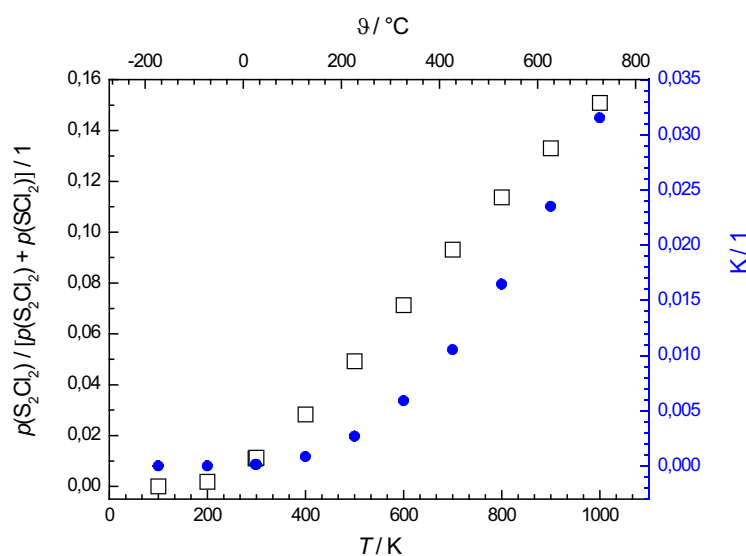


Abbildung 5-18 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion $2 \text{SCl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ sowie Anteil von S_2Cl_2 am Gesamtdruck der schwefelhaltigen Komponenten.

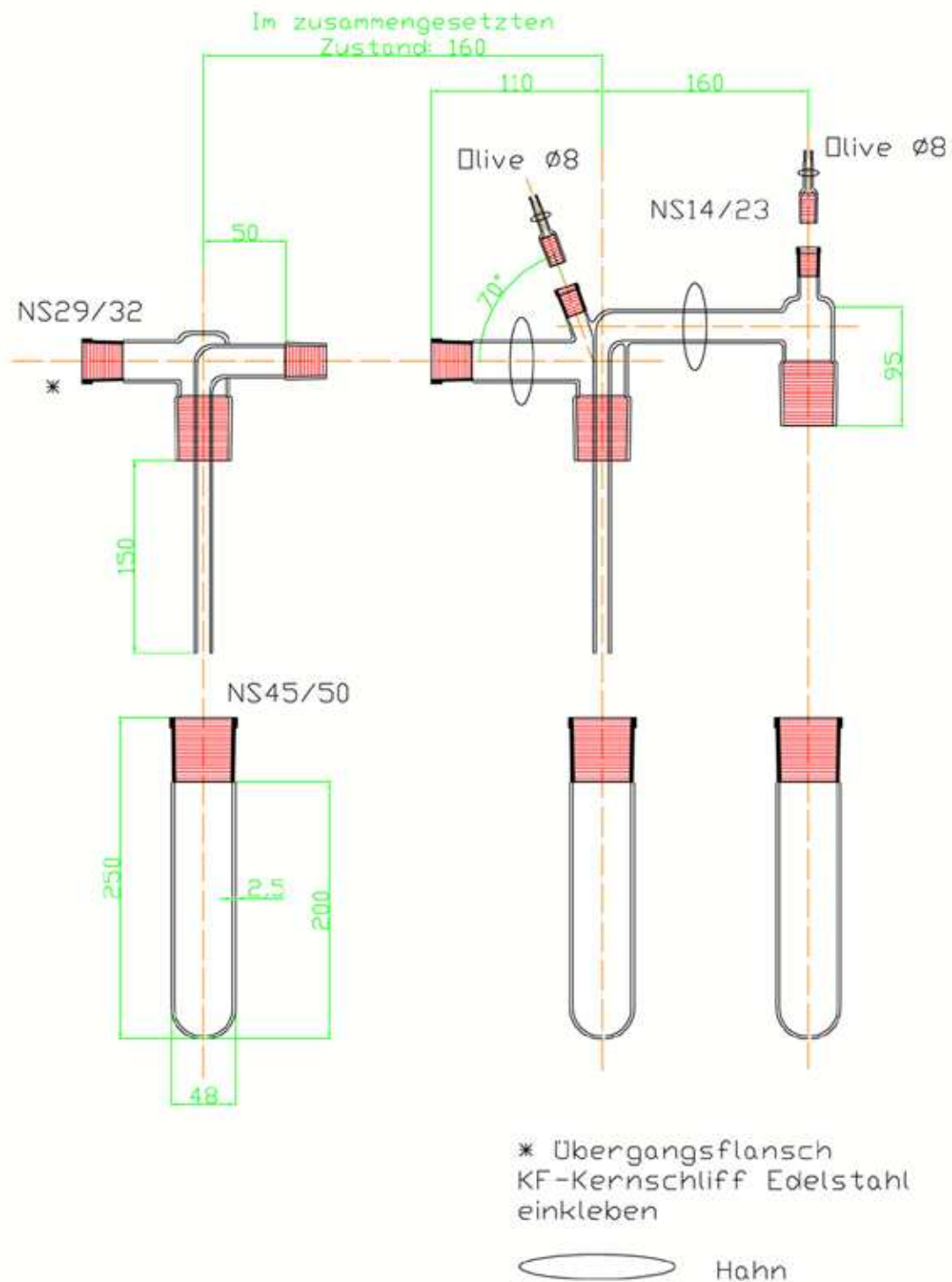


Abbildung 5-19 Zeichnung der Kühlfallen-Destillationsapparatur: Die rechte Kühlfalle wird mit der Vorlage befüllt, durch geeignete Kühlfallentemperaturen und Druckwahl wird in der mittleren Kühlfalle das Destillat kondensiert, während in der rechten der Rückstand verbleibt und die linke die leichter flüchtigen Komponenten aufnimmt. Über die Absperrhähne können die Kühlfallen separiert werden; über die Absperrhähne mit Oliven kann mit Inertgas belüftet werden.

Die Reinigung erfolgt mittels der von GHOLIVAND und ESLAMI (1996) vorgestellten Kühlfallendestillation (Abbildung 5-19) unter dem dynamischen Vakuum einer zweistufigen Drehschieberpumpe (RV12 der Firma BOC Edwards): Die drei Kühlfallen werden auf $-63,5^{\circ}\text{C}$, $-95,0^{\circ}\text{C}$ und -196°C gekühlt. Das als Vorlage eingesetzte technische Schwefeldichlorid befindet sich in der am geringsten abgekühlten Kühlfalle. Die mittlere Fraktion enthält reines Schwefeldichlorid mit einem Dampfdruck p_{Dampf} (s. auch Abbildung 5-4) von:

$$\ln p_{\text{Dampf}}[\text{mbar}] = 17,885 - \frac{3,658 \cdot 10^3}{T[\text{K}]} \quad \text{mit } 195,1 \text{ K} \leq T \leq 299,3 \text{ K} \quad (5-28)$$

Die leichter flüchtigen Komponenten wie Cl_2 und HCl kondensieren erst in der dritten Kühlfalle bei -196°C . Die Destillation findet unter Ausschluß von Licht statt, da die Zersetzung von SCl_2 auf einem photochemischen Prozeß basiert. Des weiteren gilt es zu bedenken, daß Spuren vieler Substanzen wie z. B. Eisentrichlorid, Zinntetrachlorid, Iod, Eisen, Stahl, Aluminium und Blei die Gleichgewichtsreaktion (5-26) katalysieren, so daß für die Destillation eine reine Glasapparatur verwandt wird. Nach Abschluß der Kühlfallendestillation wird das Produkt $\text{SCl}_{2,\text{dest.}}$ unter Zusatz von Spuren stabilisierenden Phosphorpentachlorides unter Lichtausschluß bei 8°C bis zur Vermessung aufbewahrt (ROSSER und WHITT 1960).

5.3 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von Gasphasen-UV/Vis-Absorptionsspektren wird das nach dem Zweistrahlprinzip arbeitende UV/Vis/NIR-Spektrometer Lambda 9 (Firma Perkin Elmer) eingesetzt (Abbildung 5-20).

Dieses Spektrometer kombiniert einen sehr großen Spektralbereich von 3100 cm^{-1} bis 54000 cm^{-1} mit einer guten Wellenzahlauflösung und geringer Streulichtstörung aufgrund des integrierten Doppelmonochromators. Bis 31250 cm^{-1} dient eine Halogenlampe als Lichtquelle, im UV-Bereich eine Deuteriumlampe. Im UV/Vis-Bereich wird ein Photomultiplier als Detektor eingesetzt, unterhalb von 11630 cm^{-1} eine Bleisulfid-Zelle.

Zur Präparation der Gasproben wird an eine Verteilerbrücke eine 10 cm lange Gasküvette aus Quarz und ein Vorratsgefäß mit der zu vermessenden Substanz (flüssig oder gasförmig) über Absperrhähne angeschlossen. Des weiteren wird die Brücke mit zwei Baratron 121-Kapazitätsdruckmeßköpfen (Firma MKS) bestückt, die Meßbereiche bis 13,3 mbar bzw. 1000 mbar abdecken. Die Evakuierung der Apparatur erfolgt mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (RV 12 der Firma BOC Edwards). Sämtliche UV/Vis-Spektren werden bei Raumtemperatur aufgenommen.

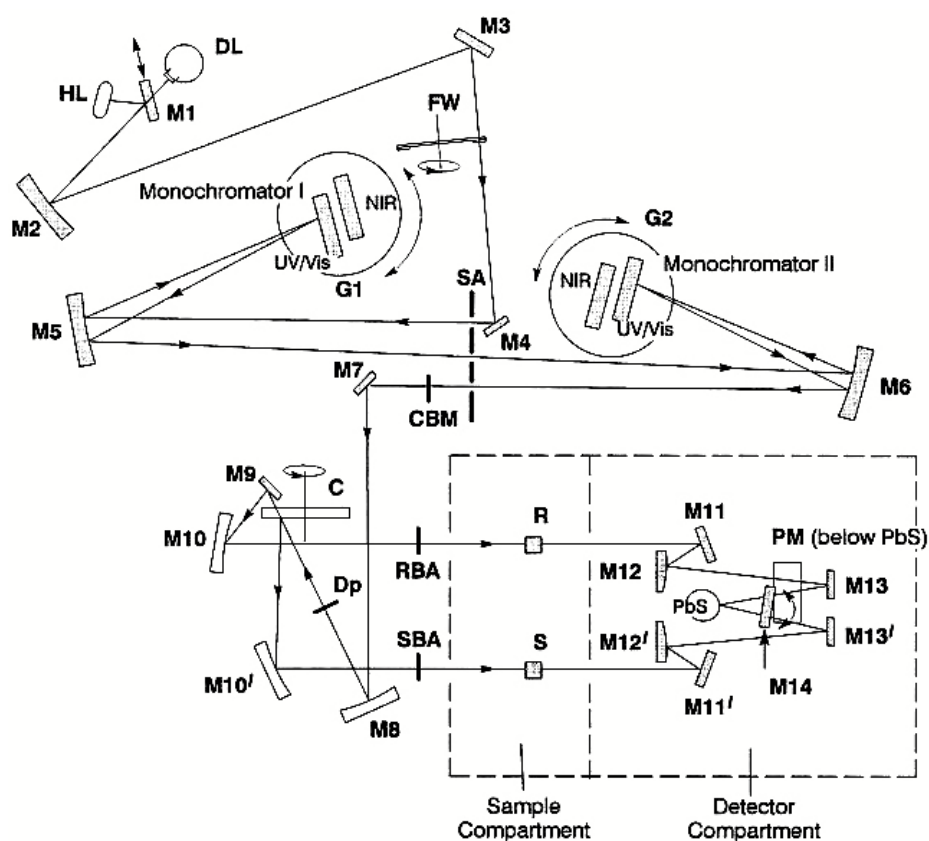


Abbildung 5-20 Optisches System des Lambda 9: DL – Deuteriumlampe, HL – Halogenlampe, M1 bis M13 – Spiegel, FW – Filterrad, SA – Spalt, G1 und G2 – Gitter, C – Chopper, R – Referenz, S – Probe, PM – Photomultiplier, PbS – Bleisulfid-Zelle

6 Photodissoziation von Schwefeldichlorid bei 235 nm

6.1 Das Schwefeldichloridmolekül

Das Schwefeldichloridmolekül SCl_2 ist im Grundzustand planar und gehört zur Punktgruppe C_{2v} mit der Symmetrie \tilde{X}^1A_1 . Die S–Cl-Bindungslänge beträgt $(201,5 \pm 0,1) \text{ pm}$ und der Bindungswinkel $\angle(\text{Cl-S-Cl})$ wird mit $102,73^\circ \pm 0,05^\circ$ angegeben (DAVIS und GERRY 1977).

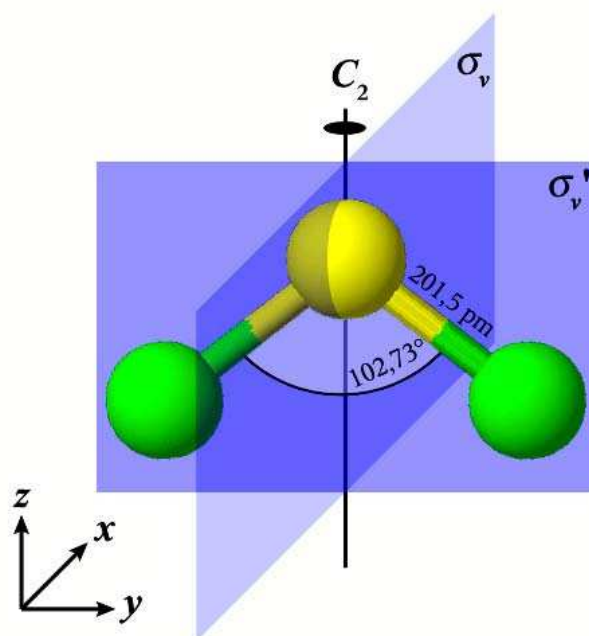


Abbildung 6-1 Geometrie des Schwefeldichloridmoleküls im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 mit seinen Symmetrieelementen

Die Rotationskonstanten und Trägheitsmomente sind Tabelle [6-1] und die Eigenwerte der Normalschwingungen Tabelle [6-2] zu entnehmen.

Tabelle [6-1] Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 und Trägheitsmomente I_A , I_B und I_C des $^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}_2$ -Moleküls im Grundzustand (DAVIS und GERRY 1977)

$A_0 = (0,48745712 \pm 0,00000017) \text{ cm}^{-1}$	$I_A = (5,742680 \pm 0,000002) \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$
$B_0 = (0,09742974 \pm 0,00000004) \text{ cm}^{-1}$	$I_B = (2,873158 \pm 0,000001) \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$
$C_0 = (0,08107923 \pm 0,00000003) \text{ cm}^{-1}$	$I_C = (3,452561 \pm 0,000001) \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

Tabelle [6-2] Eigenwerte ω_s der Normalschwingungen ν_s des SCl_2 -Moleküls im Grundzustand unter Angabe der Symmetrieklassen Γ_{ν_s} (GMELIN Institut 1973)

Normalschwingung	Beschreibung	Γ_{ν_s}	$\omega_s / \text{cm}^{-1}$
ν_1	symmetrische Valenzschwingung	a_1	520 ± 20
ν_2	symmetrische Deformationsschwingung	a_1	202 ± 2
ν_3	antisymmetrische Valenzschwingung	b_2	524 ± 5

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des nach dem in Kapitel 5.2 vorgestellten Verfahren destillierten Schwefeldichlorides $\text{SCl}_{2,\text{dest.}}$ zeigt Abbildung 6-2. Im Wellenlängenbereich 180 nm – 500 nm besitzt SCl_2 drei Übergänge in die elektronischen Zustände \tilde{A} mit $\lambda_{\text{max}} \approx 390$ nm, \tilde{B} mit $\lambda_{\text{max}} \approx 350$ nm und \tilde{C} mit $\lambda_{\text{max}} \approx 195$ nm. Das von GHOLIVAND und ESLAMI (1996) veröffentlichte SCl_2 -Absorptionsspektrum bestätigt diese Ergebnisse.

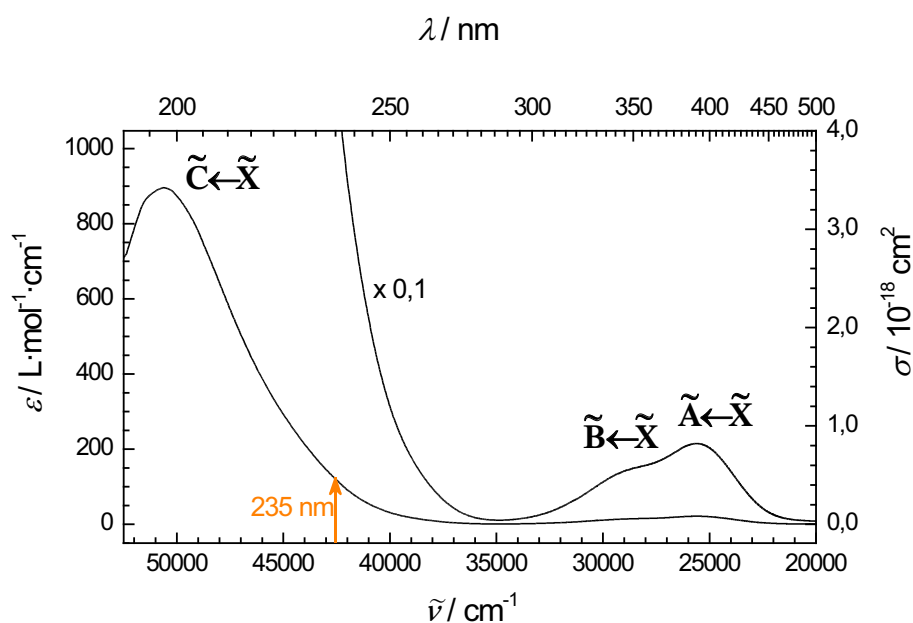


Abbildung 6-2 UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{SCl}_{2,\text{dest.}}$ (im Bereich 190 nm – 240 nm: $p = 9$ mbar, im Bereich 240 nm – 500 nm: $p = 100$ mbar, beide bei Raumtemperatur und ausschließlicher Verwendung von Glasgeräten aufgenommen); die in dieser Arbeit verwandte Dissoziationswellenlänge wird durch den Pfeil markiert.

Es existiert eine Vielzahl an Untersuchungen zu den Energien und Symmetrien der Molekülorbitale und der daraus resultierenden elektronischen Zustände: Photoelektronenspektren und theoretische Molekülorbitalrechnungen (COLTON und RABALAIS 1974, SOLOUKI et al. 1974), MO-Rechnungen (SEDELETSKII et al. 1977), RÖNTGEN-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen (SHPAK et al. 2002) u. a. Beim Vergleich der einzelnen Ergebnisse gilt es zu beachten, daß die Definition der SCl_2 -Molekülebene im Rahmen der gruppentheoretischen Behandlung inkonsistent ist: Bei COLTON und RABALAIS (1974) und SHPAK et al. (2002) wird diese durch die x,y -Ebene repräsentiert, während SOLOUKI et al. (1974), SEDELETSKII et al. (1977) und diese Arbeit sich auf die y,z -Ebene beziehen. Für diese Arbeit werden sämtliche Symmetriebezeichnungen an letztere Nomenklatur angepaßt.

Tabelle [6-3] Energien E der Molekülorbitale (MOs) des Schwefeldichlorides (SHPAK et al. 2002): Die ersten zehn MOs sind im elektronischen Grundzustand mit 20 Elektronen besetzt; der Hauptbindungscharakter wird für diese beschrieben. Der Anteil der 3d-Atomorbitale (AOs) wird aufgrund seiner Geringfügigkeit vernachlässigt.

MO	E / eV	Charakter
1a ₁	-23,65	in der Molekülebene bindend zwischen allen 3s-AOs
1b ₂	-22,21	antibindend zwischen den Cl3s-AOs
2a ₁	-18,70	antibindende S3s-Cl3s-Wechselwirkung, bindend zwischen den Cl3s-AOs
2b ₂	-12,03	bindende S3p _y -Cl3p _{y,z} -Wechselwirkung, antibindend zwischen den Cl3p _{y,z} -AOs
3a ₁	-11,19	bindend zwischen Cl3p _y -AOs, starke Delokalisierung in extramolekulare Bereiche im S3p _z -AO
1b ₁	-10,82	bindende p _π -p _π -Wechselwirkung aller 3p _x -AOs mit der Molekülebene als Knotenebene
4a ₁	-9,45	bindend zwischen Cl3p _z -AOs, antibindender Charakter zum S3p _z -AO
1a ₂	-9,37	antibindende p _π -p _π -Wechselwirkung zwischen den Cl3p _x -AOs
3b ₂	-8,81	antibindend zwischen den Cl3p _{y,z} -AOs
2b ₁	-7,56	p _π -p _π -Wechselwirkungen: antibindend zwischen S3p _x -Cl3p _x , schwächer bindend zwischen den Cl3p _x -AOs
4b ₂	-3,93	im Grundzustand nicht besetzt
5a ₁	-3,91	
6a ₁	-2,53	
3b ₁	-1,26	
7a ₁	-0,92	

Nichtsdestotrotz ergeben die theoretischen Rechnungen aufgrund ihrer Unvollkommenheit unterschiedliche Abfolgen der 2b₂-, 3a₁-, 1b₁-, 4a₁-, 1a₂-, 3b₂- und 2b₁-Niveaus, deren Elektronen für den Hauptanteil der interatomaren Wechselwirkungen im SCl_2 -Molekül verantwortlich sind. Auch die Photoelektronenspektren können aufgrund des Mangels an Auswahlregeln die tatsächliche MO-

Abfolge durch die alleinige Korrelation der experimentellen Peaks mit den berechneten Energieniveaus nicht erhellen. Daher folgt diese Arbeit der von SHPAK et al. (2002) publizierte Abfolge (Tabelle [6-3]), die neben den Rechnungen auf den Symmetrieeinformationen der RÖNTGEN-Spektroskopie beruht. Somit lautet die Konfiguration des elektronischen Grundzustandes unter Berücksichtigung der 3s-, 3p- und 3d-Atomorbitale des Schwefelatoms und der Chloratome:

$$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(2b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2(1a_2)^2(3b_2)^2(2b_1)^2 \quad (6-1)$$

Die erste Absorptionsbande wird dem symmetrieverbotenen Übergang $\tilde{A} (2b_1^1 4b_2^1) {}^1A_2 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ zugeordnet, die zweite dem Übergang $\tilde{B} (2b_1^1 5a_1^1) {}^1B_1 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ und für die dritte Bande schlagen COLTON und RABALAIS (1974) den RYDBERG-Übergang $\tilde{C} (2b_1^1 4s^1) {}^1B_1 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ vor.

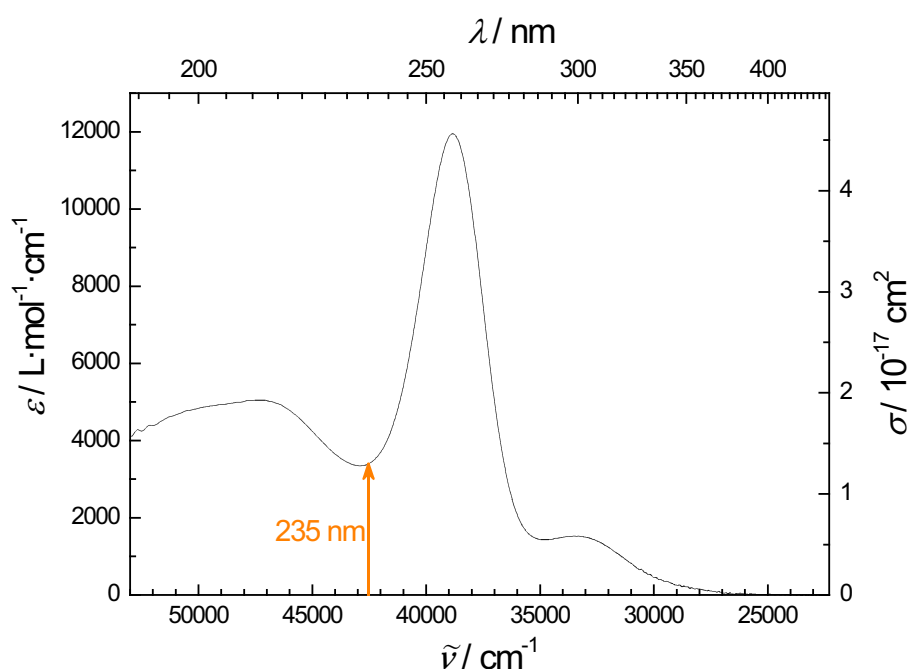


Abbildung 6-3 UV/Vis-Absorptionsspektrum von S_2Cl_2 ($p = 0,19$ mbar bei Raumtemperatur), das mit SCl_2 im thermodynamischen Gleichgewicht steht (s. Text); ältere Messungen zeigen alle den gleichen Verlauf $\varepsilon(\lambda)$. Allerdings nur FEHÉR und MÜNZNER (1963) und COLTON und RABALAIS (1974) haben den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten am Hauptpeakmaximum zu mit diesem Spektrum vergleichbaren Werten von $\varepsilon_{max} \approx 8100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\approx 12700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt, während die neuere, verrauschte Messung von SPETH et al. (1998) $\varepsilon_{max} \approx 400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt. Zu Vergleichszwecken ist die Wellenlänge 235 nm gesondert gekennzeichnet.

Abbildung 6-3 zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum des mit dem Schwefeldichlorid im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Dischwefeldichlorides S_2Cl_2 (Kapitel 5.2). Durch Vergleich der in den Abbildungen 6-2 und 6-3 wiedergegeben Spektren wird aufgrund des Fehlens des S_2Cl_2 -Hauptpeaks um $\lambda_{\text{max}} = 257,5 \text{ nm}$ ($\varepsilon_{\text{max}} = 11900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) im Spektrum des $\text{SCl}_{2,\text{dest.}}$ dessen Reinheit bestätigt, zumal der molare dekadische Absorptionskoeffizient des S_2Cl_2 bei dieser Wellenlänge einen um den Faktor 2400 größeren Wert als derjenige des SCl_2 aufweist.

6.2 Zerfallskanäle und Produkte

Die Absorption eines Photons im Bereich der dritten Absorptionsbande überträgt genügend Energie auf das Schwefeldichloridmolekül, um es zu dissoziieren. Tabelle [6-4] faßt alle energetisch möglichen Zerfälle für die Absorption von maximal zwei Photonen der Wellenlänge 235 nm zusammen:

Tabelle [6-4] Energetisch mögliche Zerfallskanäle bei Absorption von maximal zwei Photonen der Wellenlänge 235 nm mit Angabe der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ für 0 K nach CHASE (1998) und der minimal benötigten Anzahl $N_{\text{min}}(h\nu)$ an Lichtquanten (**I** – Primärphotolyse, **II** – Sekundärphotolyse, **a** – Zweikörperzerfall, **b** – zyklisch konzertierte Reaktion, **c** – Dreikörperzerfall); weitere Reaktionsenthalpien sind bei TAKACS (1978), KAUFEL et al. (1981) und GUTSEV (1992) zu finden. Eine Wellenlänge von 235 nm entspricht $509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. 42500 cm^{-1} .

Kanal	Edukt	Produkte	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{min}}(h\nu)$
Primärphotolyse					
Ia	SCl_2	$\rightarrow \text{SCl} + \text{Cl}$	$291,6 \pm 17,0$	24380 ± 1400	1
Ib		$\rightarrow \text{S} + \text{Cl}_2$	$291,2 \pm 3,3$	24340 ± 280	1
Ic		$\rightarrow \text{S} + 2 \text{Cl}$	$530,4 \pm 3,3$	44340 ± 280	2
Sekundärphotolyse					
IIa	SCl	$\rightarrow \text{S} + \text{Cl}$	$238,9 \pm 16,7$	19970 ± 1400	1 ^a
IIa'	Cl_2	$\rightarrow 2 \text{Cl}$	$239,24 \pm 0,01$	19999 ± 1	1 ^b

^a Theoretische Rechnungen belegen die Möglichkeit, daß SCl -Radikale mit Photonen der Wellenlänge 235 nm angeregt werden können (siehe Text) (MACHADO et al. 2002).

^b Da das Chlormolekül bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich von ca. 190 nm bis 250 nm keinerlei Absorption zeigt, müssen die aus Prozeß **IIb** hervorgehenden Chlormoleküle eine minimale Anregung von über 11000 cm^{-1} aufweisen, um durch Aufnahme eines Photons von 235 nm den bei $E_{\text{el}} = 53568 \text{ cm}^{-1}$ liegenden D-Zustand zu erreichen (siehe Text) (OKABE 1978, HUBER und HERZBERG 1979).

Schwefeldichlorid kann über drei Zerfallskanäle dissoziieren:

- Der Kanal **Ia** beschreibt den Zweikörperzerfall in ein Schwefelchloridradikal und ein Chloratom. TIEMANN et al. (1989) haben mittels Laserstrahlung SCl-Radikale in ihrem Grundzustand $X^2\Pi_{3/2}$ aus SCl_2 erzeugt. Die dabei eingesetzte Wellenlänge von 248 nm liegt ebenso wie die in dieser Arbeit zur Anregung verwandte Photonenenergie in der dritten Bande des SCl_2 -Absorptionsspektrums, so daß dieser Zerfallskanal zumindest einen Beitrag zur Dissoziation der untersuchten SCl_2 -Moleküle liefern sollte. Die SCl-Fragmente können im Falle der Dissoziation mit einem Photon aus Gründen der Energieerhaltung nur im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ gebildet werden, der aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei um $\approx 400\text{ cm}^{-1}$ separierte Zustände ($^2\Pi_{3/2}$, $^2\Pi_{1/2}$) aufspaltet (CHASE 1998). Der von DONOVAN et al. (1968) vermessene, elektronisch angeregte Zustand bei 22644 cm^{-1} kann nicht erreicht werden. Chloratome können – wie ebenfalls in den Kanälen **Ic**, **Ila** und **Ila'** – im Grundzustand $^2\text{P}_{3/2}$ (Cl) und dem um $882,3515\text{ cm}^{-1}$ energetisch höherliegenden spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}_{1/2}$ (Cl*) auftreten.
- Aufgrund seiner Reaktionsenthalpie ist der Kanal **Ib** ebenfalls als Einphotonenprozeß erlaubt. Er kann jedoch in dem durchgeführten Experiment nicht direkt nachgewiesen werden, da keine Cl-Atome freigesetzt werden. Cl_2 -Moleküle können in den energetisch möglichen Zuständen $X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Pi_{2u}$, $A^3\Pi_{1u}$ und $B^3\Pi_u(0^+)$ gebildet werden (Abbildung 6-5). Die energetisch möglichen Zustände der Schwefelatome für die einzelnen Zerfallskanäle sind Tabelle [6-5] zu entnehmen.

Tabelle [6-5] Mögliche Zustände der den Prozessen **Ib**, **Ic** und **Ila** entstammenden Schwefelatome für die minimal benötigte Lichtquantenanzahl $N_{\min}(h\nu)$ (MARTIN et al. 2004)

Konfiguration	Term	J	E / cm^{-1}	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	energetisch erlaubt
$3s^23p^4$	$^3\text{P}_J$	2	0,000	0,00	Ib, Ic, Ila
		1	396,055	4,74	Ib, Ic, Ila
		0	573,640	6,86	Ib, Ic, Ila
$3s^23p^4$	$^1\text{D}_J$	2	9238,609	110,52	Ib, Ic, Ila
$3s^23p^4$	$^1\text{S}_J$	0	22179,954	265,33	Ic, Ila

- Der Dreikörperzerfall **Ic** benötigt zwei Photonen, um die nötigen Bindungsdissoziationsenergien zur Verfügung zu stellen. Wie in Kapitel 2.2 vorgestellt ist ein synchroner, asynchron konzertierter oder sequentieller Mechanismus denkbar. In der Literatur ist die

Möglichkeit der für den Dreikörperzerfall notwendigen Zweiphotonenanregung bei einer Zweiphotonenenergie von 85100 cm^{-1} unbekannt. Sollte dieser Übergang existieren, besitzt er eine geringere Wahrscheinlichkeit als die Prozesse **Ia** und **Ib**.

Erfolgt die SCl_2 -Dissoziation über die Zerfallskanäle **Ia** und **Ib**, können folgende zwei Sekundärphotolysen ablaufen:

- Zerfallskanal **IIa** beinhaltet die Sekundärphotolyse des **Ia** entstammenden SCl . Es ist bisher ungeklärt, ob SCl bei der Wellenlänge 235 nm absorbiert. Die einzigen bekannten spektroskopischen Informationen zu elektronisch angeregten Zuständen bestehen in (2+1)-REMPI-Spektren von in einem Einfarbenexperiment aus SCl_2 photolytisch erzeugten SCl -Radikalen bei 340 nm bis 346,5 nm (HOWE et al. 1995). Die theoretische Berechnung der Potentialkurven der 15 energetisch niedrigsten Dublettzustände (MACHADO et al. 2002) legt allerdings nahe, daß SCl absorbieren sollte (Abbildung 6-4). Als weiteres Ergebnis dieser Rechnungen weisen die meisten oberhalb von 172 nm erreichbaren Zustände repulsiven Charakter auf – wie von **IIa** gefordert.

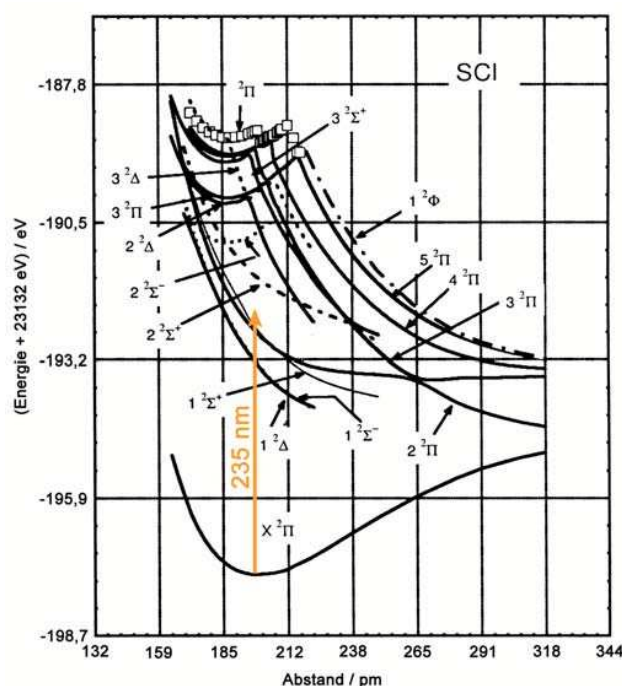


Abbildung 6-4 Potentialkurven der energetisch niedrigsten elektronischen Dublettzustände von SCl ; eingezeichnet ist eine Anregung mit 235 nm aus dem Grundzustand $X^2\Pi$ heraus (MACHADO et al. 2002).

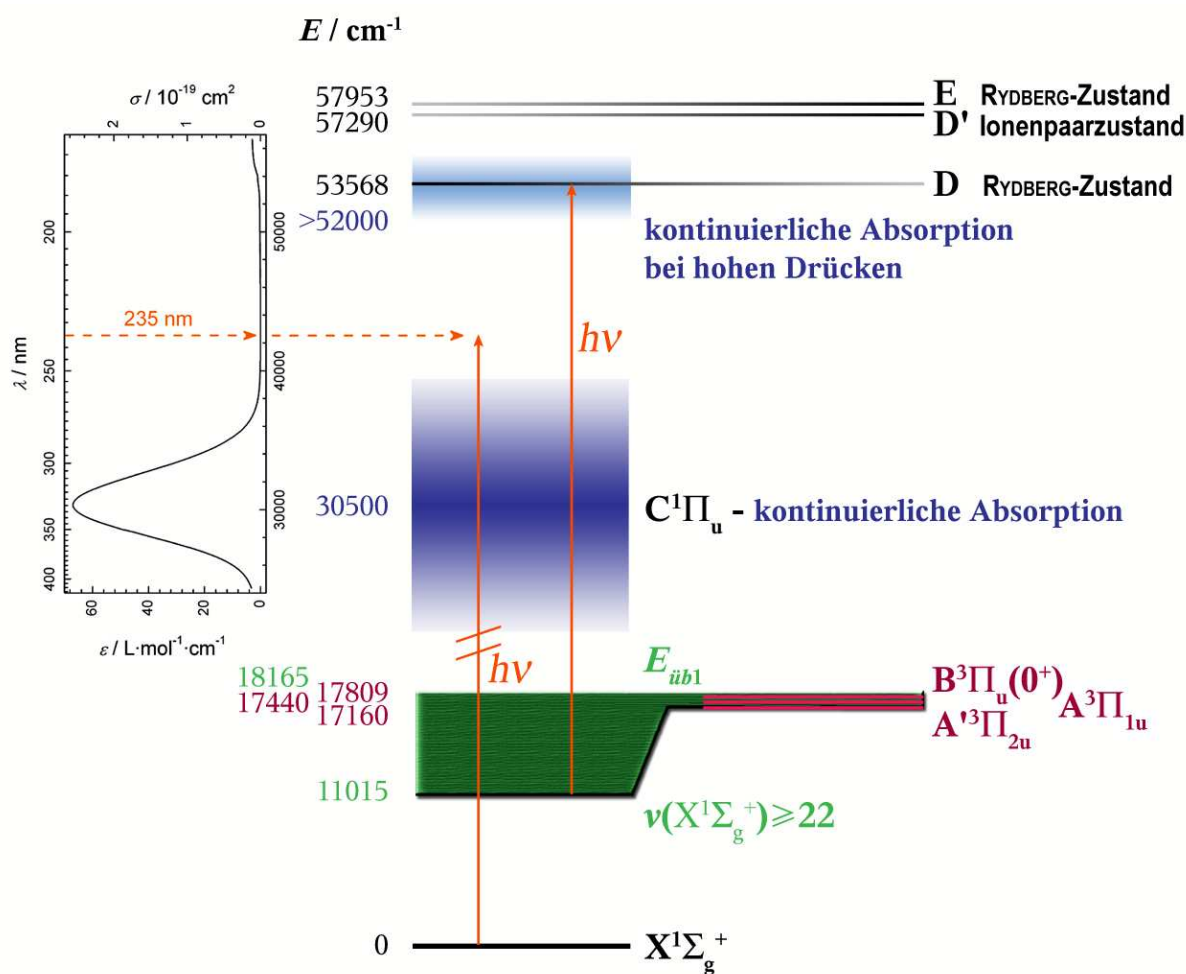


Abbildung 6-5 Schematische Darstellung der elektronischen Energieniveaus bis 58000 cm^{-1} sowie das bei 298 K gemessene UV/Vis-Absorptionsspektrum des Chlormoleküls ($\lambda < 210 \text{ nm}$: ROXLO und MANDL 1980, $\lambda > 210 \text{ nm}$: MARIC et al. 1993); Cl_2 im Grundzustand absorbiert keine Lichtquanten $h\nu$ von 42553 cm^{-1} ($\cong 235 \text{ nm}$); um dem Molekül die Energie dieser Lichtquanten für eine eventuelle Dissoziation über die RYDBERG-Zustände D und E (beobachtete Übergänge: $\text{D} \leftarrow \text{X}$, $\text{E} \leftrightarrow \text{B}$) bzw. über den Ionenpaarzustand D' ($\text{D}' \rightarrow \text{A}'$) zuzuführen, muß sich das Cl_2 -Molekül in einem um mindestens 11015 cm^{-1} angeregten Zustand (grüner Bereich) befinden (OKABE 1978, HUBER und HERZBERG 1979, TELLINGHUISEN und CHAKRABORTY 1987). Hierfür kommen eine vibronische Anregung des Grundzustandes X von mindestens $v = 22$ Schwingungsquanten bzw. die Triplettzustände A', A und B in Frage. Die maximal mögliche Anregung des Cl_2 kennzeichnet die Überschussenergie $E_{\text{übl}}$ des Prozesses Ib.

- Der Zerfallskanal **Ila'** beschreibt die Dissoziation der in **Ib** gebildeten Chlormoleküle. Die Cl_2 -Photolyse bei 355 nm ist wohlbekannt (ISHIWATA et al. 1991, MATSUMI et al. 1992, SAMARTZIS et al. 1997). Die Dissoziation niedrigangeregter Chlormoleküle, wie sie z. B. bei Raumtemperatur vorliegen, ist bei 235 nm allerdings wegen der fehlenden Absorption un-

möglich (OKABE 1978). Abbildung 6-5 zeigt schematisch die bekannten Zustände des Chlormoleküls bis 58000 cm^{-1} sowie das bekannte UV/Vis-Absorptionsspektrum (ROXLO und MANDL 1980, MARIC et al. 1993). Es ist ersichtlich, daß niedrigangeregtes Cl_2 , wie es bei Raumtemperatur vorliegt, im Wellenlängenbereich von etwa 190 nm bis 250 nm nahezu nicht absorbiert. Die Absorptionsquerschnitte für diese Wellenlängen liegen in einem Bereich von $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ bis $5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ (MARIC et al. 1993).

Tabelle [6-6] Ausgewählte Maximalgeschwindigkeiten der Fragmente aus verschiedenen Zerfallskanälen; Grundzustände bleiben unbezeichnet, der korrespondierende Zustand des Partnerfragmentes steht in eckigen Klammern [].

Zerfallskanal	Fragment	$N_{\text{gesamt}}(h\nu)$	$ \vec{v} _{\text{max}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Ia	$\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}^\circ)$	1	2850 ± 110
	$\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2}^\circ)$	1	2780 ± 110
	SCl	1	1490 ± 60
Ib	Cl_2	1	1400 ± 10
	S	1	3050 ± 20
Ic (synchron)	Cl	2	3730 ± 10
	Cl^*	2	3690 ± 10
	S	2	4570 ± 20
Ic (sequentiell)	Cl	2	4270 ± 20
	Cl^*	2	4230 ± 20
	S	2	4570 ± 20
Ia \rightarrow IIa	Cl [$\text{S}(^3\text{P}_0)$]	1+1	4270 ± 20
	Cl^* [$\text{S}(^3\text{P}_0)$]	1+1	4230 ± 20
	$\text{S}(^3\text{P}_0)$	1+1	4570 ± 20
	Cl [$\text{S}(^1\text{D}_2)$]	1+1	3760 ± 20
	Cl^* [$\text{S}(^1\text{D}_2)$]	1+1	3710 ± 20
	$\text{S}(^1\text{D}_2)$	1+1	4010 ± 20
	Cl [$\text{S}(^1\text{S}_0)$]	1+1	2850 ± 10
	Cl^* [$\text{S}(^1\text{S}_0)$]	1+1	2750 ± 10
	$\text{S}(^1\text{S}_0)$	1+1	3010 ± 10
Ib \rightarrow IIa'	Cl	1+1	4260 ± 20
	Cl^*	1+1	4220 ± 20

Sollten aus dem Zerfall **Ib** hochschwingungsangeregte Chlormoleküle im elektronischen Grundzustand ($\text{X}^1\Sigma_g^+$, $v \geq 22$ mit $\hbar\omega_e = 559,72 \text{ cm}^{-1}$ und $\hbar\omega_{x_e} = 2,675 \text{ cm}^{-1}$,

$E_{int}(\text{Cl}_2) \geq 11015 \text{ cm}^{-1}$) bzw. Chlormoleküle in den elektronischen Triplett-niveaus ($A^3\Pi_{2u}$, $A^3\Pi_{1u}$ und $B^3\Pi_u(0^+)$) hervorgehen, so könnten diese mit Photonen der Wellenlänge 235 nm in den bei $E_{el} = 53568 \text{ cm}^{-1}$ liegenden D-Zustand, in den bei 57290 cm^{-1} liegenden D'-Zustand bzw. in den bei 57953 cm^{-1} liegenden E-Zustand angeregt werden (HUBER und HERZBERG 1979, TELLINGHUISEN und CHAKRABORTY 1987) und dissoziieren, falls diese Zustände repulsiven Charakter aufweisen. Die Anregung schwingungsangeregter Chlormoleküle im Grundzustand mittels 193 nm-Strahlung ist nachgewiesen worden (KENNER et al. 1986, BRAMWELL et al. 1992).

Basierend auf den thermodynamischen Daten aus Tabelle [6-4] präsentiert Tabelle [6-6] eine Zusammenstellung der unter Verwendung des Kapitels 2 berechneten Maximalgeschwindigkeiten der Fragmente für die besprochenen Prozesse. Diese dienen als Grenzwerte für die einzelnen Prozesse bei der Beurteilung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen (Kapitel 6.5).

6.3 Besondere Experimentalbedingungen

In diesem Experiment kann nicht im Molekularstrahl gearbeitet werden, weil das den Molekularstrahl erzeugende Teilsystem (Düse und Gasreservoir) größtenteils aus Stahl aufgebaut ist und Stahl katalytisch auf die Gleichgewichtsreaktion $2 \text{SCl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ wirkt. Folglich erführe das zuvor destillativ gereinigte Schwefeldichlorid eine erneute Anreicherung mit Dischwefeldichlorid, das die Meßergebnisse beeinflusst. Daher wird das $\text{SCl}_{2,\text{dest.}}$ durch ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm über einen Seitenanschluß der Spektrometerkammer auf der Höhe des Laserstrahles direkt in das Zentrum des Massenspektrometers eingebracht. Die Eindringtiefe des Glasrohres in das Massenspektrometer wird durch die Bedingung eines ungestörten Beschleunigungsfeldes reglementiert, so daß die Ringelektroden nicht durchstoßen werden dürfen.

Da sowohl die Spektrometerkammer als auch das Massenspektrometer selbst größtenteils aus Stahl bestehen, ist trotz aller Bemühungen und des mit ungefähr $3 \cdot 10^{-6}$ mbar geringen Schwefeldichloriddruckes in der Spektrometerkammer mit einem geringen Anteil an S_2Cl_2 zu rechnen. Die Geschwindigkeitsverteilungen von Chlor im Grundzustand (Cl) und im spin-bahnangeregten Zustand (Cl^*) sind für die S_2Cl_2 -Photolyse bei 235 nm bekannt (Abbildung 6-6) (EINFELD 2002, EINFELD et al. 2002). Die Kompatibilität der Daten zu den Messungen dieser Arbeit ist gegeben, weil es sich – im Widerspruch zu EINFELD (2002) – ebenfalls um Bulkmessungen handelt. Tabelle [6-7] gibt Auskunft über die zugeordneten Zerfallskanäle und deren charakterisierenden

Größen. Anhand dieser Informationen besteht die Möglichkeit, eventuelle S_2Cl_2 -Anteile in den Geschwindigkeitsverteilungen des SCl_2 zu identifizieren und in die Analyse einzubeziehen.

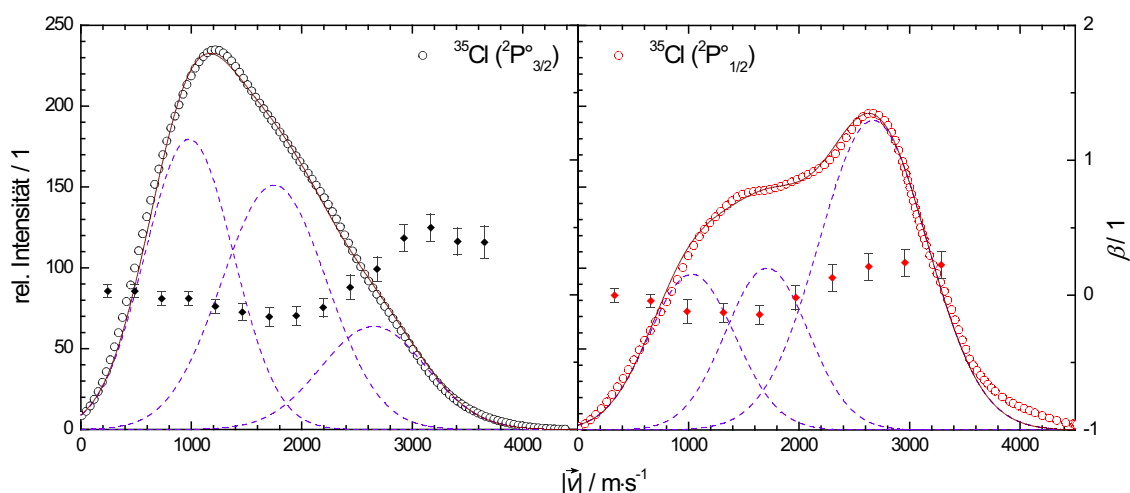


Abbildung 6-6 Geschwindigkeitsverteilungen für Cl und Cl* als Produkte der Photodissoziation von S_2Cl_2 bei 235 nm (EINFELD 2002): Die GAUSS-Funktionen bei den jeweils höchsten Geschwindigkeiten beschreiben den Zweikörperzerfall des Eduktes, die anderen beiden GAUSS-Kurven eines jeden Diagramms repräsentieren den sequentiellen Dreikörperzerfall des S_2Cl_2 . Die Rauten geben den Anisotropieparameter β als Funktion der Geschwindigkeit an.

Tabelle [6-7] Zerfallskanäle der S_2Cl_2 -Photolyse bei 235 nm (EINFELD 2002): Die Tabelle gibt Auskunft über die β -Parameter der gefundenen Kanäle sowie die Zentren $|\vec{v}|_{Zentrum}$ und vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}|_{Bulk}$ der angefitzten GAUSS-Funktionen. Die bei EINFELD (2002) angegebenen vollen Halbwertsbreiten sind nicht korrekt und müssen mit $\sqrt{2 \cdot \ln 2}$ multipliziert werden. $A_i / \sum A_i$ gibt den Flächenanteil der jeweiligen Fitfunktion an der Gesamtfläche eines Spin-Bahn-Zustandes der Chloratome an. Das Verzweigungsverhältnis beträgt $\phi(Cl^*) = 0,35 \pm 0,03$.

Fragment	Typ	Zerfallskanal (i)	$\beta / 1$	$A_i / \sum A_i$	$ \vec{v} _{Zentrum} / m \cdot s^{-1}$	$\Delta \vec{v} _{Bulk} / m \cdot s^{-1}$
Cl	Zweikörperzerfall	$S_2Cl_2 \rightarrow S_2Cl + Cl$ (1)	0,45	0,174	2650	1120
	sequentieller	$S_2Cl_2 \rightarrow S_2Cl + Cl$ (2a)	-0,25	0,413	1750	1120
	Dreikörperzerfall	$S_2Cl \rightarrow S_2 + Cl$ (2b)	0,00	0,413	980	940
Cl*	Zweikörperzerfall	$S_2Cl_2 \rightarrow S_2Cl + Cl$ (1)	0,24	0,556	2670	1150
	sequentieller	$S_2Cl_2 \rightarrow S_2Cl + Cl$ (2a)	-0,25	0,222	1710	880
	Dreikörperzerfall	$S_2Cl \rightarrow S_2 + Cl$ (2b)	0,00	0,222	1030	920

Aufgrund der Raumtemperaturexperimente an den SCl_2 -Molekülen müssen die Nachteile einer Bulkmesung berücksichtigt werden:

- i. Die Eduktmoleküle besitzen gemäß der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung eine thermische Verteilung aller drei Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y und v_z . Diese Verteilungen besitzen im kalten Molekularstrahl eine geringe Breite und werden vernachlässigt, da sich ein Großteil der kinetischen Energie in der Kollektivgeschwindigkeit des Molekularstrahles manifestiert hat und somit räumlich ausgerichtet worden ist. Bei einer Bulkmesung darf die MAXWELL-Verteilung $P(|\vec{v}_{\text{therm}}|)$ der thermischen Molekülgeschwindigkeiten (6-2) nicht mehr vernachlässigt werden.

$$P(|\vec{v}_{\text{therm}}|) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot |\vec{v}_{\text{therm}}|^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot |\vec{v}_{\text{therm}}|^2}{2k \cdot T}} \quad (6-2)$$

Abbildung 6-7 zeigt die MAXWELL-Verteilungen von SCl_2 bei Raumtemperatur und bei einer typischen Temperatur der Moleküle im Molekularstrahl von 10 K. Die thermische Geschwindigkeit bleibt im Falle einer Dissoziation des SCl_2 in den Fragmenten erhalten.

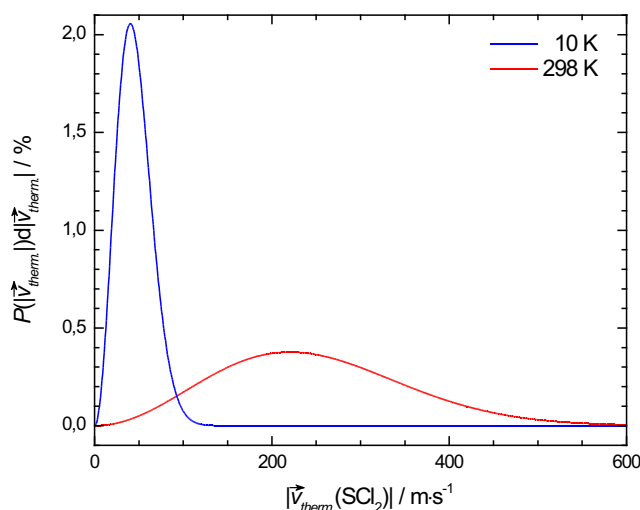


Abbildung 6-7 MAXWELL-Verteilungen von SCl_2 bei 10 K und 298 K; die mittleren Geschwindigkeiten betragen $46 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $249 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

- ii. Bei Raumtemperatur ist ebenfalls eine bedeutend höhere Zahl an Rotationsniveaus des Eduktmoleküls besetzt als im kalten Molekularstrahl. Für eine grobe Abschätzung wird das SCl_2 -Molekül als linearer Rotator ClS–Cl behandelt mit $B_0 = 0,18 \text{ cm}^{-1}$. Die normierte

BOLTZMANN-Verteilung $P_{\text{ClS-Cl}}(J)$ der Rotationszustände lautet:

$$P_{\text{ClS-Cl}}(J) = N_J \cdot (2J+1) \cdot e^{-N_J \cdot J \cdot (J+1)} \quad (6-3)$$

mit der Konstante $N_J = \frac{B_0}{k \cdot T}$. Das Rotationsniveau $J = 80$ ist bei 298 K noch zu 0,5‰

populiert. Der Betrag des Drehimpulses $\sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$ ist mit demjenigen der relativen Bahngeschwindigkeit $|\vec{v}_B|$ bei senkrechter Ausrichtung von \vec{v}_B zum Abstandsvektor \vec{r} zwischen den Massenpunkten der reduzierten Masse $\mu = (m_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{SCl}}) / (m_{\text{Cl}} + m_{\text{SCl}})$ folgendermaßen verknüpft:

$$\sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar = \mu \cdot |\vec{v}_B| \cdot |\vec{r}| \quad (6-4)$$

Der Betrag des Abstandsvektors ist gleich der S–Cl-Bindungslänge. \vec{v}_B beschreibt die Relativgeschwindigkeit zwischen den Massenpunkten von SCl und Cl. Um die Bahngeschwindigkeit $|\vec{v}_{B,\text{Cl}}|$ des Chloratoms zu bestimmen, wird die aus der Relativgeschwindigkeit resultierende gesamte kinetische Energie den Erhaltungssätzen gemäß auf die Massenpunkte aufgeteilt, so daß man folgenden Zusammenhang erhält:

$$|\vec{v}_B| = \frac{m_{\text{SCl}_2}}{m_{\text{SCl}}} |\vec{v}_{B,\text{Cl}}| \quad (6-5)$$

Kombination der Gleichungen (6-3) bis (6-5) ergibt die normierte Bahngeschwindigkeitsverteilung des Chloratoms:

$$P(|\vec{v}_{B,\text{Cl}}|) = N_{B,\text{Cl}} \cdot |\vec{v}_{B,\text{Cl}}| \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot N_{B,\text{Cl}} \cdot \vec{v}_{B,\text{Cl}}^2} \quad (6-6)$$

mit der Konstante $N_{B,\text{Cl}} = \frac{1}{k \cdot T} \cdot \frac{m_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{SCl}_2}}{m_{\text{SCl}}}$. Abbildung 6-8 zeigt die Verteilung (6-6) für

Temperaturen von 10 K und 298 K. Die Bahngeschwindigkeit der Chloratome bleibt nach einem Bruch der ClS–Cl-Bindung erhalten.

Diese beiden Effekte sind in den Geschwindigkeitsverteilungen der Fragmente aus der Photodissoziation von thermischen Schwefeldichloridmolekülen zu finden. In erster Konsequenz führt die Dissoziation thermischer Eduktmoleküle zu breiteren Geschwindigkeitsverteilungen $P_{v,\text{therm.}}(|\vec{v}|)$ und einer größeren Unschärfe aufgrund der Faltung der Verteilung $P_v(|\vec{v}|)$ der Fragmentation in ihrem Schwerpunkt mit einer zusammengefaßten thermischen Verteilung $P_{\text{therm.}}(|\vec{v}|)$:

$$P_{v,therm.}(|\vec{v}|) = \int_{-\infty}^{\infty} P_v(|\vec{v}|) P_{therm.}(|\vec{v}| - \tau) d\tau \quad (6-7)$$

Die größere Geschwindigkeitsunschärfe wird bei der Auswertung durch einen um $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ höheren Fehler der berechneten Maximalgeschwindigkeiten berücksichtigt.

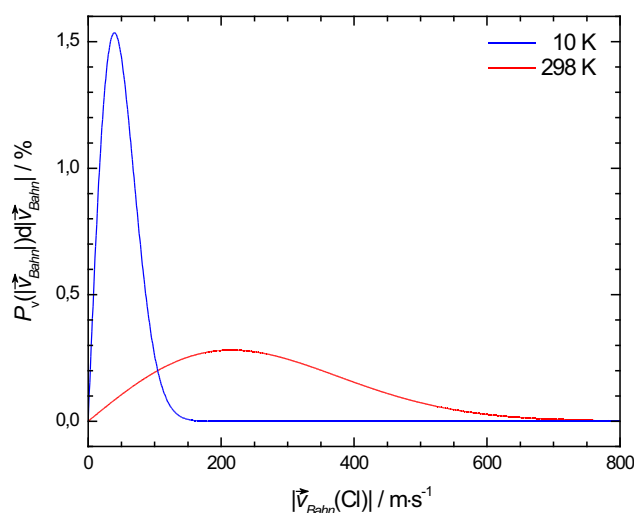


Abbildung 6-8 Bahngeschwindigkeitsverteilungen der Chloratome in SCl_2 bei 10 K und 298 K; die mittleren Geschwindigkeiten betragen $45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $265 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.4 Verzweigungsverhältnis

Das Verhältnis der integralen REMPI-Signalintensitäten zwischen spin-bahn-angeregten Chloratomen und denjenigen im Grundzustand beträgt gemessen unter konstanten experimentellen Bedingungen für die Schwefeldichloridphotodissoziation bei 235 nm $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl}) = 0,58 \pm 0,10$. Das mittlere Verzweigungsverhältnis (5-7) ergibt sich unter Berücksichtigung des Oszillatorstärkenverhältnisses $B_f = f(\text{Cl})/f(\text{Cl}^*) = 1,06 \pm 0,17$ (REGAN et al. 1999) zu $\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = 0,38 \pm 0,04$. Abbildung 6-9 zeigt die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses, das von einem extrapolierten Wert von $0,140 \pm 0,005$ ausgeht und mit einer nahezu linearen Steigung von $(1,06 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$ bis zu Werten von ungefähr 0,6 ansteigt. In der Literatur sind meines Wissens keine Verzweigungsverhältnisse für die Photolyse von SCl_2 bekannt.

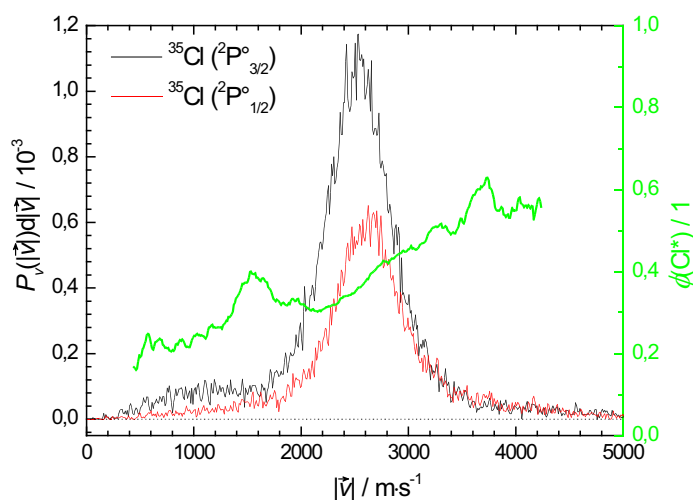


Abbildung 6-9 Geschwindigkeitsabhängiges Verzweungsverhältnis $\phi(\text{Cl}^*)$; die Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente werden im nächsten Kapitel besprochen.

6.5 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter

Abbildung 6-10 präsentiert die Geschwindigkeitsverteilungen $P_v(|\vec{v}|)$ und die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter β für Chloratome in den Zuständen $^2\text{P}_{3/2}^\circ$ (Cl) und $^2\text{P}_{1/2}^\circ$ (Cl*). Die eindimensionalen Darstellungen werden durch Integration der dreidimensionalen Daten erhalten.

Sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die β -Parameter für Cl und Cl* weisen eine große Ähnlichkeit auf. Beide Geschwindigkeitsverteilungen zeichnen sich durch einen Hauptpeak im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten von 2000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ bis 3000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ mit dem Zentrum um 2600 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ aus. Der zugehörige β -Parameter strebt gegen -1. Flankiert wird der Hauptpeak im Bereich niedriger Geschwindigkeiten bis ca. 2000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ von einer isotropen Verteilung geringer Intensität. Im Bereich hoher Geschwindigkeiten ab ca. 3000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zu 5000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ nimmt die Intensität der Verteilung schnell ab, der β -Parameter steigt dabei auf Werte von 0,3 (Cl) bzw. 0,6 (Cl*).

Auf Grundlage der in Kapitel 6.2 diskutierten Zerfallskanäle wird dem Hauptpeak der Zweikörperzerfall **Ia** zugeordnet, da die rechte Flanke des Peaks mit der berechneten Maximalgeschwindigkeit für diesen Kanal unter Berücksichtigung des Genauigkeitsbereichs der thermischen Eduktmoleküle abschließt. Die Existenz dieses Kanals wird durch die Erzeugung des Partnerfrag-

ments SCl durch Photolyse bei 248 nm von TIEMANN et al. (1989) erhärtet. Der Zweikörperzerfall **Ia** verläuft vollständig anisotrop mit einem β -Parameter von $-1,0 \pm 0,1$.

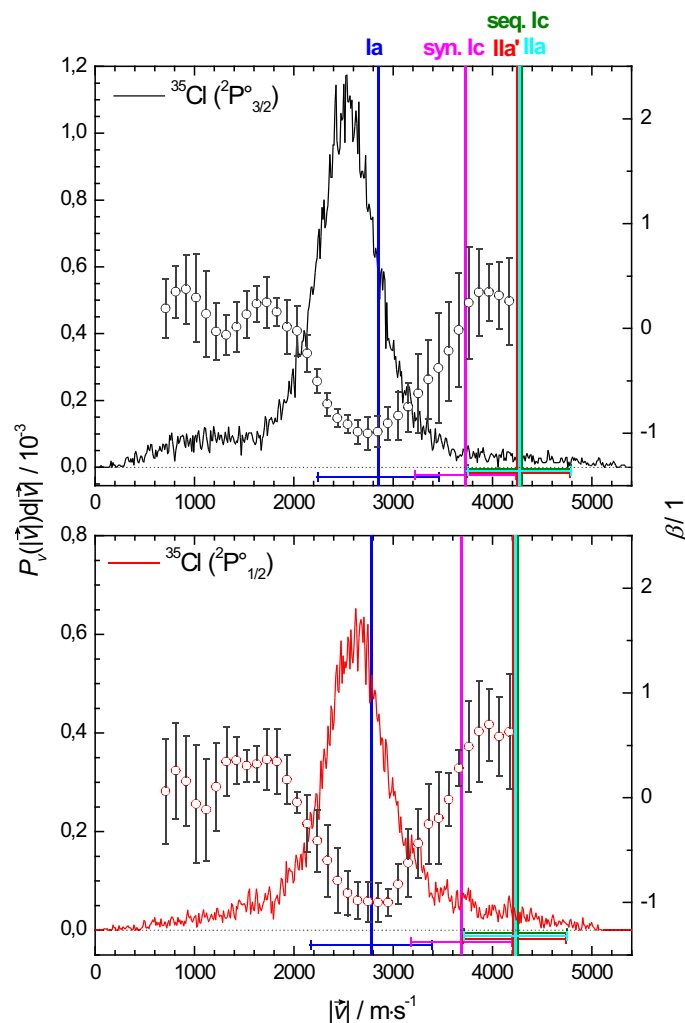


Abbildung 6-10 Geschwindigkeitsverteilungen der in der SCl₂-Photodissoziation erzeugten Chlorfragmente im Grundzustand (oben) und im spin-bahn-angeregten Zustand (unten); der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise mit Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – dargestellt. Die maximal erlaubten Chlorfragmentgeschwindigkeiten der in Kapitel 6.2 besprochenen Zerfallskanäle werden durch senkrechte Linien wiedergegeben. Die Fläche der Cl-Verteilung ist auf 1 normiert, diejenige der Cl*-Verteilung unter Berücksichtigung des integralen Signalverhältnisses $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$ auf 0,58.

Die Zuordnung der Chlorfragmente in den Bereichen niedriger und hoher Geschwindigkeit ist nicht eindeutig: Die langsamen Chloratome können Bestandteil einer jeden chlorerzeugenden Primärphotolyse **I** und des Kanals **IIa** sein. Außerdem sind eventuelle S₂Cl₂-Anteile zu berücksichtigen,

da in der Photolyse dieses Moleküls ebenfalls langsame Chloratome produziert werden. Die Sekundärphotolyse **IIa'** kann aufgrund der geforderten, hochangeregten intermediären Chlormoleküle keine langsamen Chlorfragmente freisetzen, sondern ausschließlich Fragmente mit Geschwindigkeiten oberhalb von ca. $2500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die schnellen Chloratome können – zumindest anteilig – den Kanälen **Ic**, **IIa** und **IIa'** entstammen.

In Kooperation mit Dr. A. CHICHININ sind Geschwindigkeitsverteilungen der Photodissoziation von SCl_2 im Molekularstrahl entstanden (Abbildung 6-11). Wie bereits besprochen sollte sich ein erhöhter S_2Cl_2 -Anteil auswirken, so daß durch Vergleich der Abbildungen 6-10 und 6-11 die aus der Photolyse von S_2Cl_2 hervorgegangenen Cl - und Cl^* -Fragmente identifiziert werden können. Die Molekularstrahl Daten zeigen eindeutig stark erhöhte Verteilungen der Chlorfragmente bei niedrigen Geschwindigkeiten bis ca. $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, deren Profile gut mit den von EINFELD (2002) ermittelten Geschwindigkeitsverteilungen der S_2Cl_2 -Photolyse (Abbildung 6-6) übereinstimmen.

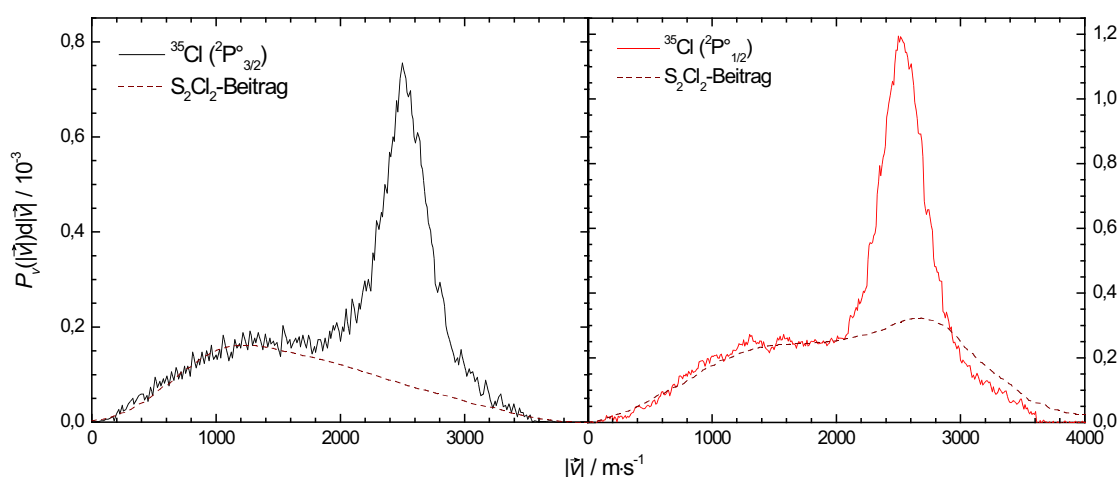


Abbildung 6-11 In Kooperation mit Dr. A. CHICHININ entstandene Geschwindigkeitsverteilungen von Cl - und Cl^* -Fragmenten, die durch Photolyse eines $\text{SCl}_2/\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Gemisches im Molekularstrahl erzeugt worden sind; die dunkelroten Linien – basierend auf EINFELDS (2002) Bulkmessungen – deuten den Anteil der S_2Cl_2 -Photolyse an.

Die Molekularstrahl Daten klären allerdings nicht die Herkunft der schnellen Chlorfragmente über $3000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Diese Verteilungen führen ebenfalls nicht zu einem Ausschluß eines oder mehrerer möglicher Zerfallskanäle. Somit erfolgt die kurvenanalytische Auswertung (Abbildung 6-12) der Chlorgeschwindigkeitsverteilungen unter Annahme dreier Anteile: des im Hauptpeak zu lokalisierenden Zweikörperzerfalles **Ia**, der Photolyse des als Verunreinigung auftretenden Dischwefeldi-

chlorides und eines Sekundärprozesses, der die Kanäle **Ic**, **IIa** und **IIa'** in unbekannten bzw. verschwindenden Anteilen enthält. Die Diskussion der Wahrscheinlichkeit dieser drei Zerfallskanäle ist in Kapitel 6.6 zu finden. Tabelle [6-8] faßt die die Prozesse charakterisierenden Größen zusammen.

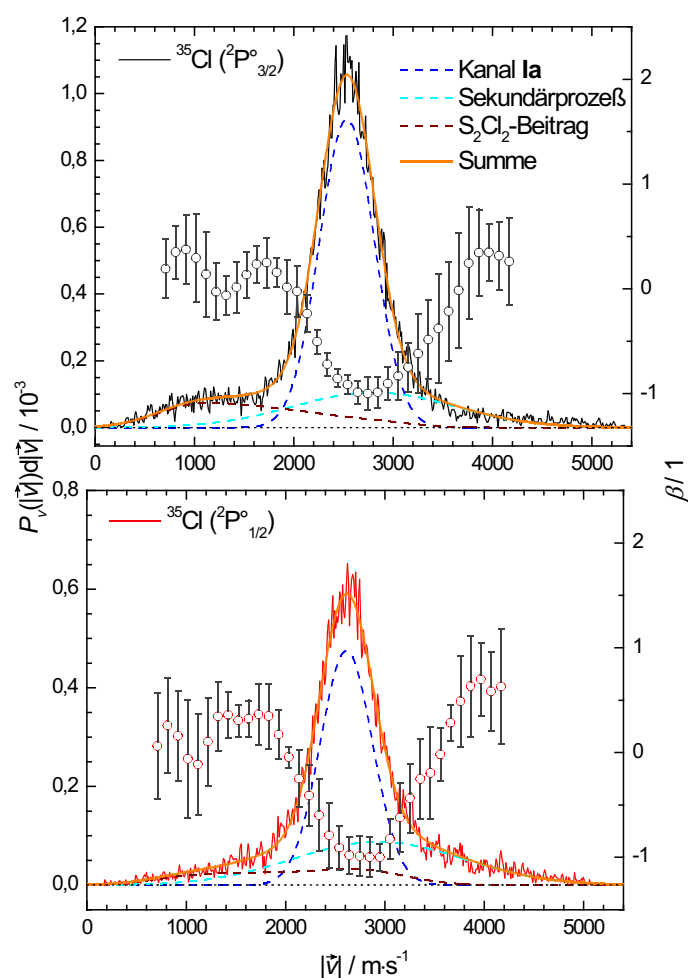


Abbildung 6-12 Kurvenanalyse der Chlorgeschwindigkeitsverteilungen der SCl_2 -Photolyse; die Gesamtverteilungen sind auf je drei Prozesse aufgeteilt: Der Hauptprozeß im Zentrum der Verteilungen ist dem Zweikörperzerfall **Ia** zugeordnet. Die die S_2Cl_2 -Photolyse beschreibenden GAUSS-Funktionen (Tabelle [6-7]) sind jeweils zu einer Gesamtfunktion zusammengefaßt. Die verbleibende Fläche geht in einem weiteren, bisher nicht eindeutig identifizierten Sekundärprozeß auf.

Aus der Anisotropie des Zerfallskanals **Ia** läßt sich die Symmetrie des angeregten Zustandes $\tilde{\text{C}}$ des SCl_2 -Moleküls ableiten, der als Ausgangspunkt der Fragmentation dient. Für die drei denkbaren Übergangsdipolmomente bekannter Symmetrie entlang der Koordinatenachsen (Abbil-

dung 6-1) läßt sich ein theoretischer Anisotropieparameter β_{th} berechnen:

$$\beta_{th} = 2 P_2(\cos \theta_{\vec{v}, \vec{\mu}}) \quad (6-8)$$

Dazu wird der Zerfallswinkel $\theta_{\vec{v}, \vec{\mu}}$ zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und dem durch die Molekülgeometrie festgelegten Geschwindigkeitsvektor bestimmt (Tabelle [6-9]).

Tabelle [6-8] Zerfallskanäle der SCl_2 -Photolyse bei 235 nm; die Tabelle gibt Auskunft über die β -Parameter der Prozesse sowie die Zentren $|\vec{v}|_{\text{Zentrum}}$ und vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}_{\text{Bulk}}|$ der angefiteten GAUSS-Funktionen. $A_i / \Sigma A_i$ gibt den Flächenanteil der Fitfunktion an der Gesamtfläche der jeweiligen Geschwindigkeitsverteilung an.

Fragment	Prozeß (i)	$\beta / 1$	$A_i / \Sigma A_i$	$ \vec{v} _{\text{Zentrum}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta \vec{v}_{\text{Bulk}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Cl	Zerfallskanal Ia (1)	$-1,0 \pm 0,1$	0,64	2535 ± 2	649 ± 7
	Sekundärprozeß (2)	$\beta_{\text{max}} = 0,3 \pm 0,4$	0,22	2810 ± 60	1900 ± 100
	S_2Cl_2 -Photolyse (3)	Tabelle [6-7]	0,14	Tabelle [6-7]	
Cl*	Zerfallskanal Ia (1)	$-1,0 \pm 0,1$	0,55	2611 ± 2	623 ± 7
	Sekundärprozeß (2)	$\beta_{\text{max}} = 0,6 \pm 0,4$	0,33	2930 ± 30	2020 ± 60
	S_2Cl_2 -Photolyse (3)	Tabelle [6-7]	0,12	Tabelle [6-7]	

Tabelle [6-9] ist zu entnehmen, daß das mit dem Zerfall **Ia** von SCl_2 über den Zustand $\tilde{\text{C}}$ verknüpfte Übergangsdipolmoment die Symmetrie b_1 besitzen muß, damit ein Anisotropieparameter von -1 resultiert. Infolgedessen ist dem Zustand $\tilde{\text{C}}$ unter Berücksichtigung der Grundzustandsymmetrie $\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ und der Beziehung (4-12) eine B_1 -Symmetrie zuzuordnen. Dies bestätigt experimentell die von COLTON und RABALAIS (1974) getroffene Annahme $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_1$.

Tabelle [6-9] Theoretische β_{th} -Parameter für die verschiedenen Ausrichtungen des Übergangsdipolmomentes basierend auf der Grundzustandsgeometrie des SCl_2 -Moleküls und einer gegen Null gehenden Lebensdauer des angeregten Zustandes

Symmetrie	Achse $\parallel \vec{\mu}$	$\theta_{\vec{v}, \vec{\mu}} / ^\circ$	$\beta_{th} / 1$
$\vec{\mu}(a_1)$	z	51,4	0,17
$\vec{\mu}(b_1)$	x	90,0	-1,00
$\vec{\mu}(b_2)$	y	38,6	0,83

6.6 Diskussion der Kanäle **Ic**, **Ila** und **Ila'**

In diesem Kapitel soll eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der Zerfallskanäle **Ic**, **Ila** und **Ila'** im Rahmen des in Kapitel 6.5 postulierten Sekundärprozesses getroffen werden.

Betrachten wir die Primärphotolyse, so können zwei Argumente für die geringere Wahrscheinlichkeit des zwei Photonen benötigten Dreikörperzerfalles **Ic** gegenüber dem bereits bei einer Einphotonenabsorption stattfindenden Zweikörperzerfall **Ia** angeführt werden:

- i. Die Anregungswahrscheinlichkeit σI_{Laser} des SCl_2 -Moleküls für eine Einphotonenabsorption ist unter den gegebenen Experimentalbedingungen gesättigt: Der Einphotonenabsorptionsquerschnitt σ bei 235 nm beträgt $4,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1}$, die Intensität des Laserlichtes I_{Laser} im Fokus etwa $9 \cdot 10^{19} \text{ Photonen} \cdot \text{cm}^{-2}$, so daß das Produkt beider Größen die Sättigungsbedingung eines Minimalwertes von eins erfüllt. Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt δ des SCl_2 bei 235 nm ist nicht bekannt und wird hier mit einem typischen Wert von $10^{-45} \text{ cm}^4 \cdot \text{Molekül}^{-2}$ abgeschätzt. Die Wahrscheinlichkeit $\delta I_{\text{Laser}}^2$ der synchronen Zweiphotonenanregung ist somit um einen Faktor $8 \cdot 10^{-6}$ geringer als die Einphotonenanregung.
- ii. Die Lebensdauer τ_L des in Kanal **Ia** intermediären angeregten SCl_2 -Moleküls ist ausgehend von dem Anisotropieparameter $\beta = -1,0 \pm 0,1$ sehr gering: Bezogen auf die zur y -Achse parallele Hauptträgheitsachse mit dem Hauptträgheitsmoment I_A ergibt sich für eine mittlere Rotationsenergie von $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$ bei $T = 298 \text{ K}$ die Winkelgeschwindigkeit zu $\omega = \sqrt{k \cdot T / I_A} = 2,68 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Ist nun ausschließlich die Rotation des SCl_2 -Moleküls für eine Reduktion des β -Parameters vom theoretischen Wert verantwortlich, so folgt mit Gleichung (3-8) für einen β -Parameter von $-1,0$ eine Lebensdauer von $\tau_L = 0 \text{ fs}$ und für einen im angegebenen Fehlerbereich liegenden β -Parameter von $-0,9$ eine maximale Lebensdauer von $\tau_L \approx 70 \text{ fs}$. Aufgrund der geringen Lebensdauer des $\tilde{C}^1 B_1$ -Zustandes und dessen augenblicklicher Dissoziation, ist die sequentielle Absorption eines für Kanal **Ic** notwendigen zweiten Photons unwahrscheinlich.

Somit besteht für beide möglichen Zweiphotonenabsorptionsmechanismen als erster Schritt des Dreikörperzerfalles **Ic** nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Da die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente aus der SCl_2 -Photolyse neben dem Zerfallskanal **Ia** und dem S_2Cl_2 -Zerfall einen weiteren Anteil enthalten, kann

dieser im Falle des Ausschlusses des Dreikörperzerfalles **Ic** nur den Sekundärphotolysen **Ila** oder **Ila'** entstammen. Das Auftreten des Eduktes SCl für Kanal **Ila** gilt aufgrund der Verifizierung des Zweikörperzerfalles **Ia** als sicher. Dahingegen existiert keine Bestätigung, daß das für Kanal **Ila'** benötigte Edukt Cl₂ im Primärprozeß **Ib** gebildet worden ist. Aufgrund der fehlenden Freisetzung von Chloratomen durch Kanal **Ib**, können keine direkten Aussagen über diesen getroffen werden. Hierzu sind weitere Studien auf Basis der Dissoziationsprodukte S und Cl₂ notwendig. Sollte das Schwefelfragment als Untersuchungsgegenstand gewählt werden, so muß bedacht werden, daß von SPETH et al. (1998) für das mit dem Schwefeldichlorid im thermodynamischen Gleichgewicht stehende Dischwefeldichlorid Schwefelatome als Zerfallsprodukt der Photolyse im Wellenlängenbereich von 278 nm bis 256 nm nachgewiesen worden sind. Summa summarum kann die generelle Möglichkeit der Prozesse **Ila** (SCl → S + Cl) und **Ila'** (Cl₂ → 2 Cl) auf Grundlage thermodynamischer und spektroskopischer Daten bestätigt werden, aber es kann keine Entscheidung für einen der beiden Prozesse gefällt werden.

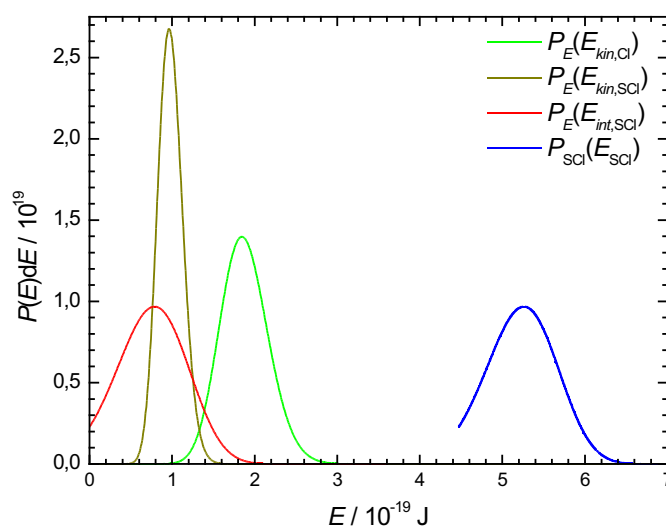


Abbildung 6-13 Kinetische und interne Energieverteilungen der Fragmente aus dem Zweikörperzerfall **Ia** sowie die Verteilung der Energiedeposition E_{SCl} für die Sekundärphotolyse **Ila**, die aus der internen Energieverteilung des SCl-Fragmentes durch Verschieben um $h\nu - D_{0,\text{S-Cl}}$ zu höheren Energien erhalten wird; die Kanal **Ia** angehörenden kinetischen Energieverteilungen überschreiten aufgrund der doppelten Approximation – Annahme einer GAUSS-förmigen Geschwindigkeitsverteilung und einer thermischen Verbreiterung der Bulkmesung derselben Funktionalität – ihre Definitionsbereiche geringfügig.

Die Datenlage erlaubt einzig für Kanal **IIa** eine theoretische Berechnung der zu erwartenden Geschwindigkeitsverteilungen der Cl- und S-Fragmente. Ausgehend von der bekannten, durch eine GAUSS-Funktion angenäherten Geschwindigkeitsverteilung der Kanal **Ia** entstammenden Chlorfragmente im Grundzustand (Tabelle [6-8]) muß diese von der als Folge der Bulkmessung auftretenden thermischen Verbreiterung bereinigt werden. Hierzu wird die volle Halbwertsbreite $\Delta|\vec{v}|$ der Geschwindigkeitsverteilung des Kanals **Ia** aus der in Abbildung 6-11 dargestellten Molekularstrahlungsmessung auf etwa $460 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Da bei der Faltung (6-7) zweier GAUSS-Funktionen mit den vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}_{therm.}|$ und $\Delta|\vec{v}|$ sich die resultierende volle Halbwertsbreite zu

$$\Delta|\vec{v}_{Bulk}| = \sqrt{\Delta|\vec{v}_{therm.}|^2 + \Delta|\vec{v}|^2} \quad (6-9)$$

ergibt, wird unter Berücksichtigung der vollen Halbwertsbreite der Bulkmessung $\Delta|\vec{v}_{Bulk}| = 649 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ die auftretende thermische Verbreiterung durch eine GAUSS-Funktion mit der vollen Halbwertsbreite $\Delta|\vec{v}_{therm.}| \approx 460 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und dem Zentrum $|\vec{v}|_{Zentrum} = 0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ approximiert.

Tabelle [6-10] Funktionen der kinetischen und internen Energieverteilungen der Fragmente aus dem Zweikörperzerfall **Ia** sowie der Verteilung der Energiedeposition E_{SCl} im Rahmen der Sekundärphotolyse **IIa**

Verteilung	normierte Funktion	Definitionsbereich
$P_E(E_{kin,Cl})$	$= \sqrt{\frac{3,63 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}}{E_{kin,Cl}}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{\frac{2}{m_{Cl}}} \cdot \sqrt{E_{kin,Cl}} - a_1}{a_2} \right)^2}$	$0 \leq \frac{E_{kin,Cl}}{10^{-19} \text{ J}} \leq 2,36$
$P_E(E_{kin,SCl})$	$= \sqrt{\frac{6,94 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}}{E_{kin,SCl}}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \cdot m_{SCl}}{m_{Cl}^2}}} \cdot \sqrt{E_{kin,SCl}} - a_1}{a_2} \right)^2}$	$0 \leq \frac{E_{kin,SCl}}{10^{-19} \text{ J}} \leq 1,24$
$P_E(E_{int,SCl})$	$= \sqrt{\frac{2,65 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}}{3,60 \cdot 10^{-19} \text{ J} - E_{int,SCl}}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \cdot m_{SCl}}{m_{Cl} \cdot m_{SCl_2}}} \cdot \sqrt{3,60 \cdot 10^{-19} \text{ J} - E_{int,SCl}} - a_1}{a_2} \right)^2}$	$0 \leq \frac{E_{int,SCl}}{10^{-19} \text{ J}} \leq 3,60$
$P_{SCl}(E_{SCl})$	$= \sqrt{\frac{2,65 \cdot 10^{19} \text{ J}^{-1}}{8,07 \cdot 10^{-19} \text{ J} - E_{SCl}}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{\frac{2 \cdot m_{SCl}}{m_{Cl} \cdot m_{SCl_2}}} \cdot \sqrt{8,07 \cdot 10^{-19} \text{ J} - E_{SCl}} - a_1}{a_2} \right)^2}$	$4,47 \leq \frac{E_{SCl}}{10^{-19} \text{ J}} \leq 8,07$

Konstanten:

$$\begin{aligned} a_1 &= |\vec{v}_{Zentrum}| = 2535 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \\ a_2 &= \Delta|\vec{v}| / \sqrt{8 \cdot \ln 2} = 194,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \\ m_{Cl} &= 5,812 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ m_{SCl} &= 1,113 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \\ m_{SCl_2} &= 1,694 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \end{aligned}$$

Annahmen: $E_{int,SCl_2} = 0 \text{ J}$ und $E_{int,Cl} = 0 \text{ J}$

Nach Entfaltung mit der thermischen Verteilungsfunktion wird unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze für die Energie und den Impuls die Geschwindigkeitsverteilung der Kanal **Ia** entstammenden Chlorfragmente in die Verteilungen der kinetischen und internen Energien $P_E(E_{kin,SCl})$ und $P_E(E_{int,SCl})$ des Partnerfragmentes SCl gemäß Gleichung (2-36a) transformiert. Durch Kenntnis des funktionellen Zusammenhangs (2-34) zwischen der internen Energie des aus **Ia** hervorgegangenen Fragmentes SCl und der Energiedeposition E_{SCl} der Sekundärphotolyse wird die gesuchte Verteilung $P_{SCl}(E_{SCl})$ ermittelt (Abbildung 6-13). Tabelle [6-10] enthält die normierten Funktionen der einzelnen Verteilungen.

Nun werden mittels der Gleichungen (2-44) für die beiden Fragmente Cl und S des Kanals **Ila** eine ausreichende Anzahl kinetischer Energieverteilungen $P_{E,i}(E_{kin,Cl})$ und $P_{E,i}(E_{kin,S})$ für diskrete Werte der Energiedeposition E_{SCl} berechnet und mittels der bekannten Verteilung $P_{SCl}(E_{SCl})$ der Energiedeposition gemäß (2-45) gewichtet aufsummiert. Zur Ausführung dieser Aufgabe werden die selbstgeschriebenen Turbo-Pascal-Programme „BerechnungSekundaerphotolyseSCl2_2D“ und „BerechnungSekundaerphotolyseSCl2_3D“ eingesetzt (Anhang B), die einerseits den ausschließlichen Zerfall des SCl₂ in der Molekülebene (**2D**) und andererseits einen dreidimensionalen Zerfall (**3D**) zugrunde legen. Da der Rotationsbeitrag unbekannt ist, werden diese beiden Fälle gerechnet. Sie repräsentieren die Grenzfälle des Einflusses der Rotation auf das Zerfallssystem.

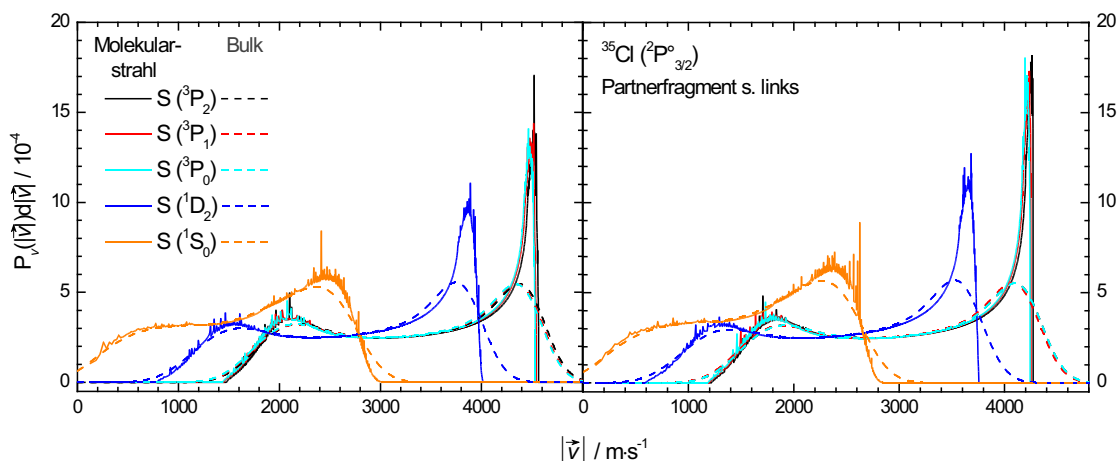


Abbildung 6-14 Auf Grundlage eines zweidimensionalen (**2D**) Zerfalles berechnete Geschwindigkeitsverteilungen für die Fragmente S (links) und Cl (rechts) des Kanals **Ila** unter Einbeziehung der Schwefelatomniveaus bis 22180 cm⁻¹; die Rechnung berücksichtigt die verschiedenen Experimentalbedingungen im Molekularstrahl und im Bulk.

Nach der Konvertierung (5-19) der erhaltenen Verteilungen $P_E(E_{kin})$ in die Geschwindigkeitsverteilungen $P_v(|\vec{v}|)$ werden diese, um die Kompatibilität mit den durchgeführten Bulkmesungen zu gewährleisten, in einem letzten Schritt unter Nutzung des Turbo-Pascal-Programms „Falten“ (Anhang B) mit der abgeschätzten thermischen Verbreiterung gefaltet. Die Abbildungen 6-14 und 6-15 zeigen die so berechneten Geschwindigkeitsverteilungen für die Fragmente S und Cl des Kanals **IIa** unter Berücksichtigung der möglichen Zustände des Schwefelatoms (Tabelle [6-5]); Tabelle [6-11] präsentiert die Parameter der Bulkgeschwindigkeitsverteilungen $P_{Fit}(|\vec{v}|)$ für die Chlorfragmente in Form der Summe zweier doppeltsigmoidaler Funktionen:

$$P_{Fit}(|\vec{v}|) = \sum_{s=1}^2 \frac{b_{0,s}}{1 + e^{\frac{|\vec{v}| - b_{1,s} + \frac{1}{2} \cdot b_{2,s}}{b_{3,s}}}} \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{|\vec{v}| - b_{1,s} + \frac{1}{2} \cdot b_{2,s}}{b_{4,s}}}} \right] \quad (6-10)$$

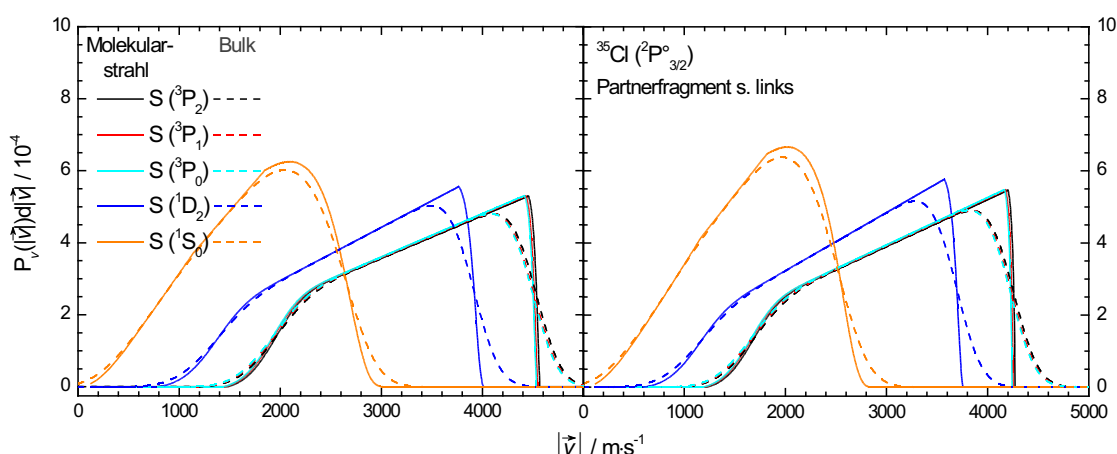


Abbildung 6-15 Auf Grundlage eines dreidimensionalen (**3D**) Zerfalles berechnete Geschwindigkeitsverteilungen für die Fragmente S (links) und Cl (rechts) des Kanals **IIa** unter Einbeziehung der Schwefelatommiveaus bis 22180 cm⁻¹; die Rechnung berücksichtigt die verschiedenen Experimentalbedingungen im Molekularstrahl und im Bulk.

Für den Fall, daß der bisher ungeklärte Sekundärprozeß in der Schwefeldichloridphotolyse exklusiv dem Zerfallskanal **IIa** zuzuweisen ist, wird die kurvenanalytische Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung der Chloratome im Grundzustand (Abbildung 6-12) mit den erhaltenen Fitfunktionen (6-10) wiederholt. Die Ergebnisse werden in der Abbildung 6-16 und der Tabelle [6-12] wiedergegeben und sollen ausschließlich eine Möglichkeit für den Sekundärprozeß aufzeigen und nicht dessen Lösung. In diesem hypothetischen Fall photodissoziieren ca. 25% der in **Ia** erzeugten SCl-Fragmente. Auch das zu erwartende Verhältnis der Besetzungszahlen N der

verschiedenen Schwefelatomniveaus 3P_J , 1D_2 und 1S_0 kann bestimmt werden. Man erhält unter Berücksichtigung sowohl der **2D**- als auch der **3D**-Verteilungsfunktionen:

$$N(^3P_J) : N(^1D_2) : N(^1S_0) = (0,30 \pm 0,41) : (0,52 \pm 0,59) : (0,18 \pm 0,00).$$

Tabelle [6-11] Fitfunktionsparameter der Bulkgeschwindigkeitsverteilungen $P_{Fit}(|\vec{v}|)$ (6-10) der Chlorfragmente ^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)

	Produkte aus IIa	s	$b_{0,s} / 10^{-3}$	$b_{1,s} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$b_{2,s} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$b_{3,s} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$b_{4,s} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
2D	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,381	2043	1104	127,1	568,3
	+ ^{32}S (3P_2)	2	5,493	4919	-1222	663,4	94,3
	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,318	1588	1332	135,7	509,5
	+ ^{32}S (1D_2)	2	5,657	4322	-1171	644,7	97,7
	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,332	1044	1572	187,0	134,9
	+ ^{32}S (1S_0)	2	0,626	2257	781	164,2	125,6
3D	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,261	2374	1335	175,2	228,9
	+ ^{32}S (3P_2)	2	0,538	3655	1199	336,2	115,1
	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,238	1835	1311	188,5	218,9
	+ ^{32}S (1D_2)	2	0,576	3097	1179	345,1	117,2
	^{35}Cl ($^2P_{3/2}$)	1	0,250	914	782	182,9	125,0
	+ ^{32}S (1S_0)	2	0,671	1904	1200	201,2	148,3

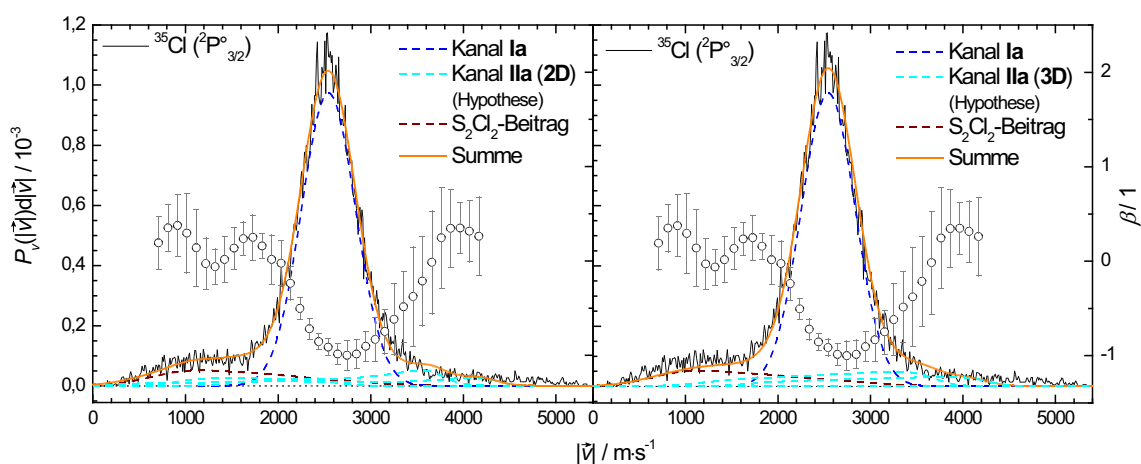


Abbildung 6-16 Kurvenanalyse der Geschwindigkeitsverteilung der Chlorfragmente im Grundzustand aus der SCl_2 -Photolyse; neben den Prozessen **Ia** und der S_2Cl_2 -Photolyse wird der Sekundärprozeß hypothetisch mit dem Zerfallskanal **IIa** erklärt. Die linke Analyse beschreibt den SCl -Zerfall in der SCl_2 -Molekülebene (**2D**), das rechte Diagramm im dreidimensionalen Raum (**3D**).

Tabelle [6-12] Kurvenanalyseparameter der Geschwindigkeitsverteilung der Chlorfragmente im Grundzustand $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}$ aus der SCl_2 -Photolyse unter der Annahme des Zerfallskanals IIa als Sekundärprozeß; die Tabelle enthält die Zentren $|\vec{v}|_{\text{Zentrum}}$ und vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}|_{\text{Bulk}}$ der angefitteten GAUSS-Funktionen. $A_i / \Sigma A_i$ gibt den Flächenanteil der Fitfunktion an der Gesamtfläche der Geschwindigkeitsverteilung an.

Prozeß	^{32}S -Term	(i)	$A_i / \Sigma A_i$	$ \vec{v} _{\text{Zentrum}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta \vec{v} _{\text{Bulk}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Zerfallskanal Ia	–	(1)	0,720	2544 ± 2	685 ± 5
Zerfallskanal IIa (2D)	$^3\text{P}_J$	(2a)	0,054	Tabelle [6-11]	
	$^1\text{D}_2$	(2b)	0,093		
	$^1\text{S}_0$	(2c)	0,034		
S_2Cl_2 -Photolyse	–	(3)	0,099	Tabelle [6-7]	
Zerfallskanal Ia	–	(1)	0,691	2538 ± 3	666 ± 5
Zerfallskanal IIa (3D)	$^3\text{P}_J$	(2a)	0,067	Tabelle [6-11]	
	$^1\text{D}_2$	(2b)	0,097		
	$^1\text{S}_0$	(2c)	0,000		
S_2Cl_2 -Photolyse	–	(3)	0,145	Tabelle [6-7]	

6.7 Zusammenfassung

Mittels des 3D-Imagings wurden die Verteilungen der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der in der Photolyse von Schwefeldichlorid entstehenden Chlorfragmente bestimmt. Daraus konnten sowohl die eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängige Anisotropie des Zerfalls extrahiert werden, die zu folgenden Schlußfolgerungen den Zerfall betreffend führen:

- Das Verzweigungsverhältnis zwischen den Chlorfragmenten $\text{Cl} (^2\text{P}^{\circ}_{3/2})$ und $\text{Cl}^* (^2\text{P}^{\circ}_{1/2})$ beträgt $\bar{\phi} (\text{Cl}^*) = 0,38 \pm 0,04$.
- Sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter weisen für die Fragmente Cl und Cl^* sehr ähnliche Verläufe auf.
- Für jede Geschwindigkeitsverteilung wurden drei verschiedene Prozesse identifiziert:
 - der Zweikörperzerfall $\text{SCl}_2 \rightarrow \text{SCl} + \text{Cl}$ als Hauptprozeß mit einem Anteil $\geq 64\%$ (Cl) bzw. $\geq 55\%$ (Cl^*)
 - die Sekundärphotolyse von SCl bzw. Cl_2 mit einem Anteil von maximal 22% (Cl) bzw. 33% (Cl^*)

3. die Photolyse des mit dem Schwefeldichlorid im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Dischwefeldichlorides mit einem ungefähren Anteil von 14% (Cl) bzw. 12% (Cl*)
- iv. Die 1B_1 -Symmetrie des angeregten \tilde{C} -Zustandes des Schwefeldichlorides, aus dem heraus die Photodissoziation erfolgt, wurde erstmals experimentell bestätigt.
- v. Die Lebensdauer des \tilde{C}^1B_1 -Zustandes des SCl_2 kann nur wenige Femtosekunden betragen.
- vi. Die Geschwindigkeitsverteilungen sowohl der Chlorfragmente im Grundzustand als auch der Schwefelfragmente in ihren fünf energetisch niedrigsten Niveaus wurden theoretisch für die Sekundärphotolyse $SCl \rightarrow S + Cl$ berechnet. Dabei wurden einerseits die zwei- und die dreidimensionale Zerfallsgeometrie in bezug auf die Primärphotolyse berücksichtigt und andererseits die unterschiedlichen Meßbedingungen in Bulk und Molekularstrahl.
- vii. Basierend auf diesen Verteilungen wurde der Maximalanteil der der Sekundärphotolyse unterliegenden SCl-Fragmente aus der Primärphotolyse zu ca. 25% bestimmt.
- viii. Ein Vergleich der Photolysecharakteristika des SCl_2 -Moleküls für die zweite symmetrieerlaubte Bande mit dem homologen, in dieser Arbeitsgruppe früher untersuchten Cl_2O (ROTH et al. 2004) ergibt keine signifikanten Übereinstimmungen, da das SCl_2 aus einem 1B_1 -RYDBERG-Zustand (COLTON und RABALAIS 1974) heraus fragmentiert, während die elektronischen Übergänge des Cl_2O -Moleküls unterhalb von ca. 350 nm in dissoziative Valenzzustände anderer Symmetrie stattfinden. Außerdem besitzt im Falle des Cl_2O der Dreikörperzerfall in $2 Cl + O$ Bedeutung, da er im Gegensatz zum SCl_2 bereits ab Wellenlängen von 296 nm als Einphotonenprozeß stattfindet.

7 Sequentieller Zerfall von Phosphortrichlorid bei 235 nm

7.1 Das Phosphortrichloridmolekül

Das Phosphortrichloridmolekül PCl_3 ist im Grundzustand trigonal-pyramidal und gehört zur Punktgruppe C_{3v} mit der Symmetrie \tilde{X}^1A_1 . CARPENTER et al. (1988) haben basierend auf experimentellen Quadrupolkopplungskonstanten von einer signifikanten Abweichung von der Axialsymmetrie berichtet. Die theoretische Arbeit von GUTSEV (1994) kann diese signifikante Abweichung jedoch nicht bestätigen. Er räumt allerdings die Möglichkeit einer C_s -Symmetrie des Phosphortrichlorides im Grundzustand ein, deren verschiedene Bindungslängen und -winkel sehr wenig differieren und sehr nahe an denjenigen liegen, die unter der Voraussetzung der Zugehörigkeit zur Punktgruppe C_{3v} bestimmt worden sind: Die P–Cl-Bindungslänge beträgt $(203,9 \pm 0,1)$ pm und der Bindungswinkel $\angle(\text{Cl-P-Cl})$ wird mit $100,27^\circ \pm 0,09^\circ$ angegeben (HEDBERG und IWASAKI 1962).

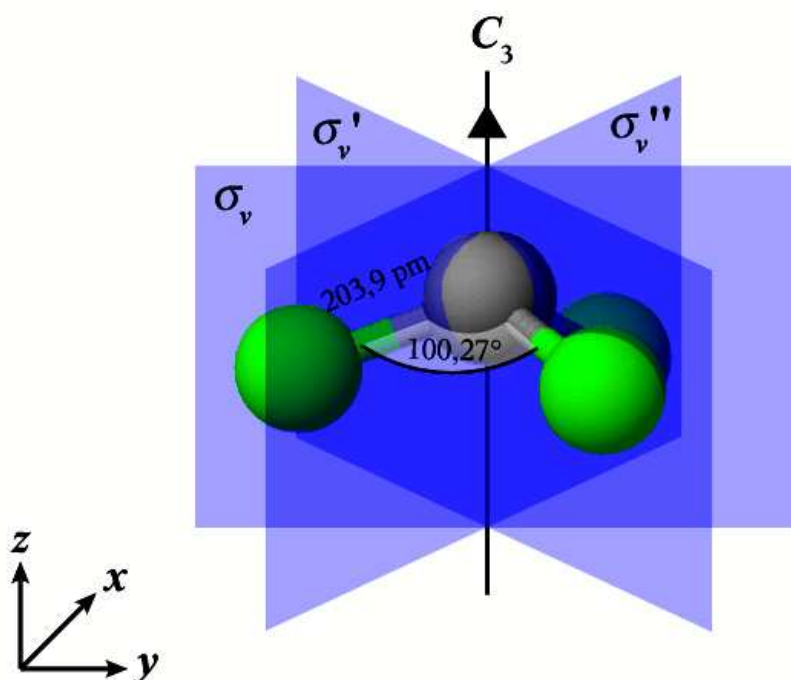


Abbildung 7-1 Geometrie des Phosphortrichloridmoleküls im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 mit seinen Symmetrieelementen

Die Rotationsniveaus des $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}_3$ -Moleküls werden von CARPENTER et al. (1988) mittels folgender Gleichung beschrieben:

$$E_{\text{rot}} = 2B(J''+1) - 4D_J(J''+1)^3 - 2D_{JK}(J''+1)K^2 \quad (7-1)$$

Tabelle [7-1] enthält die notwendigen Rotationskonstanten und außerdem die auf Grundlage der Bindungsdaten von HEDBERG und IWASAKI (1962) berechneten Trägheitsmomente. Die Eigenwerte der Normalschwingungen des gasförmigen Phosphortrichlorides sind Tabelle [7-2] zu entnehmen.

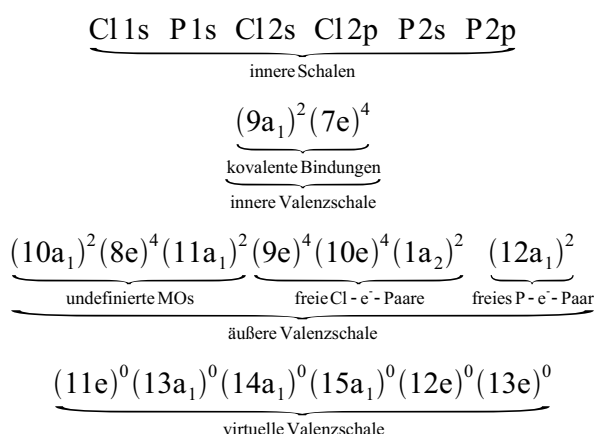
Tabelle [7-1] Rotationskonstanten B , D_J und D_{JK} und Trägheitsmomente I_{\parallel} und I_{\perp} des $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}_3$ -Moleküls im Grundzustand

B	$= (8,730557 \pm 0,000001) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	CARPENTER et al. (1988)
D_J	$= (3,916 \pm 0,001) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	
D_{JK}	$= -(6,276 \pm 0,003) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	
I_{\parallel}	$= 5,689 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$	Berechnungsgrundlage: HEDBERG und IWASAKI (1962)
I_{\perp}	$= 3,574 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$	

Tabelle [7-2] Eigenwerte ω_s der Normalschwingungen ν_s des PCl_3 -Moleküls im Grundzustand unter Angabe der Symmetrieklassen Γ_{ν_s} (SHIMANOCHI 1972a)

Normalschwingung	Beschreibung	Γ_{ν_s}	$\omega_s / \text{cm}^{-1}$
ν_1	symmetrische Valenzschwingung	a_1	504 ± 6
ν_2	symmetrische Deformationsschwingung	a_1	252 ± 6
ν_3	entartete Valenzschwingung	e	482 ± 6
ν_4	entartete Deformationsschwingung	e	198 ± 6

Abbildung 7-2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von gasförmigem Phosphortrichlorid. PCl_3 weist im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 250 nm zwei Absorptionsbanden auf. Das Maximum der niederenergetischen Bande liegt bei ca. 217 nm, die zweite Bande tritt als Schulter der ersten mit einem abgeschätzten Maximum bei ca. 207 nm auf. Ein Vergleich mit dem von HALMANN (1963) gemessenen Absorptionsspektrum bestätigt diese Ergebnisse und die spektroskopische Reinheit der Untersuchungssubstanz. Durch die experimentellen und theoretischen Arbeiten von COX et al. (1972), CAVELL (1975), XIN et al. (1984), SODHI und BRION (1985), ISHIGURO et al. (1987), LIU et al. (1992) sowie AU und BRION (1997) ist die Elektronenkonfiguration des Phosphortrichloridmoleküls im unabhängigen Teilchenmodell wohlbekannt:



Die hier wiedergegebene Molekülorbitalabfolge adaptiert das Quasi-Lokalisationsschema nach SEE et al. (2001), das den Hauptcharakter der einzelnen MOs verdeutlicht.

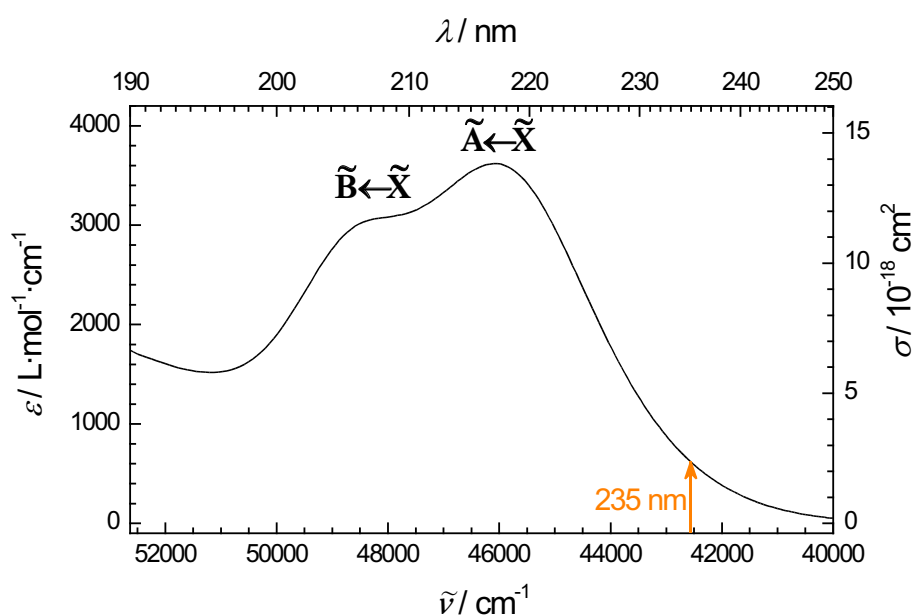


Abbildung 7-2 UV-Absorptionsspektrum von PCl_3 (gemessen bei Raumtemperatur und $p = 1,35$ mbar); die in dieser Arbeit verwandte Dissoziationswellenlänge wird durch den Pfeil markiert.

Die erste Absorptionsbande wird dem Übergang $\tilde{A} (12a_1^1 11e^1) {}^1E \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ zugeordnet und die zweite Absorptionsbande dem Übergang $\tilde{B} (12a_1^1 13a_1^1) {}^1A_1 \leftarrow \tilde{X} {}^1A_1$ (Abbildung 7-3).

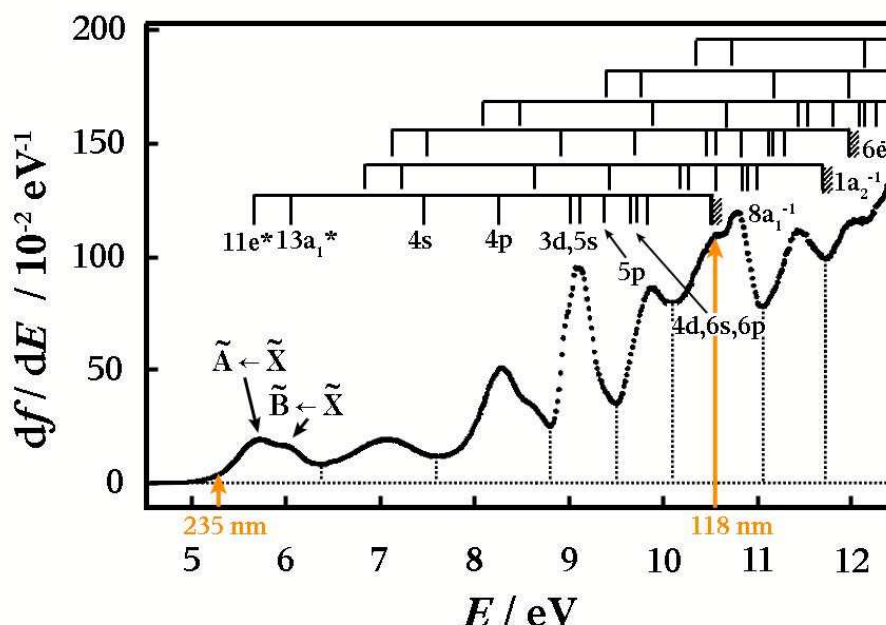


Abbildung 7-3 Photoabsorptionsspektrum von PCl_3 ; aufgetragen ist die differentielle Oszillatorstärke df/dE gegen die Photonenenergie E . Dieses mittels Dipol-(e,e)-Spektroskopie gemessene Spektrum ist dem Artikel von AU und BRION (1997) entnommen. Die in dieser Arbeit verwandte Dissoziationswellenlänge sowie die halbe Dissoziationswellenlänge werden durch Pfeile markiert.

7.2 Zerfallskanäle und Produkte

Bereits ein Photon der Wellenlänge 235 nm ist ausreichend, um das Phosphortrichloridmolekül zu dissoziieren. Tabelle [7-3] bietet einen Überblick über alle energetisch möglichen Dissoziationsprozesse des PCl_3 mit maximal zwei Photonen dieser Wellenlänge und maximal zwei Bindungsbrüchen in einem Dissoziationsschritt. Des weiteren werden mögliche Sekundär- und Tertiärprozesse berücksichtigt.

Phosphortrichlorid kann über fünf verschiedene Zerfallskanäle im Falle der Anregung mit maximal zwei Photonen dissoziieren. Dabei werden zwei Zweiphotonenzerfallskanäle aufgrund ihrer geringen Wahrscheinlichkeit in dieser Arbeit vernachlässigt: der Dreikörperzerfall $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{P} + \text{Cl}_2 + \text{Cl}$ [$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = (722 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] und der Vierkörperzerfall $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{P} + 3 \text{ Cl}$ [$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = (961 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Die Kanäle **Ia** bis **Ic** (s. nachfolgende Tabelle [7-3]) werden im folgenden besprochen:

Tabelle [7-3] Auswahl energetisch möglicher Zerfallskanäle bei Absorption von maximal zwei Photonen der Wellenlänge 235 nm mit Angabe der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ für 0 K aus den Bildungsenthalpien nach GURVICH et al. (1989) und der minimal benötigten Anzahl $N_{min}(h\nu)$ an Lichtquanten (**I** – Primärphotolyse, **II** – Sekundärphotolyse, **III** – Tertiärphotolyse, **a** – Zweikörperzerfall, **b** – zyklisch konzertierte Reaktion, **c** – Dreikörperzerfall); weitere Enthalpien sind bei DITTMER und NIEMANN (1982), TAO et al. (1997), und CHASE (1998) zu finden. Eine Wellenlänge von 235 nm entspricht $509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. 42500 cm^{-1} .

Kanal	Edukt	Produkte	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / \text{cm}^{-1}$	$N_{min}(h\nu)$
Primärphotolyse					
Ia	PCl_3	$\rightarrow \text{PCl}_2 + \text{Cl}$	354 ± 10	29600 ± 800	1
Ib		$\rightarrow \text{PCl} + \text{Cl}_2$	422 ± 30	35300 ± 2500	1
Ic		$\rightarrow \text{PCl} + 2 \text{ Cl}$	661 ± 30	55300 ± 2500	2
Sekundärphotolyse					
IIa	PCl_2	$\rightarrow \text{PCl} + \text{Cl}$	307 ± 32	25700 ± 2700	1 ^a
IIa'	Cl_2	$\rightarrow 2 \text{ Cl}$	$239,2 \pm 0,2$	20000 ± 20	2 ^{b, d}
IIa''	PCl	$\rightarrow \text{P} + \text{Cl}$	300 ± 30	25100 ± 2500	1 ^c
IIb	PCl_2	$\rightarrow \text{P} + \text{Cl}_2$	368 ± 10	30800 ± 800	1 ^a
IIc	PCl_2	$\rightarrow \text{P} + 2 \text{ Cl}$	607 ± 10	50700 ± 800	1 ^{a, e}
Tertiärphotolyse					
IIIa	PCl	$\rightarrow \text{P} + \text{Cl}$	300 ± 30	25100 ± 2500	1 ^c
IIIa'	Cl_2	$\rightarrow 2 \text{ Cl}$	$239,2 \pm 0,2$	20000 ± 20	1 ^b

^a Für das Phosphordichloridradikal sind zwei Zweiphotonenübergänge bei Zweiphotonenenergien oberhalb 42240 cm^{-1} und oberhalb 50790 cm^{-1} literaturbekannt (BRUM und HUDGENS 1994). Des weiteren existieren ab initio Rechnungen, die belegen, daß PCl_2 im Grundzustand $\tilde{X}^2\text{B}_1$ mit der Energie eines Photons von 235 nm in elektronisch angeregte Zustände übergehen kann (siehe Text) (GUTSEV 1994, LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN 1995, PAPAONDYLIS et al. 1995).

^b Da das Chlormolekül bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich von ca. 190 nm bis 250 nm keine Absorption zeigt, müssen die aus den Prozessen **IIb** und **IIc** hervorgehenden Chlormoleküle eine minimale Anregung von über 11000 cm^{-1} aufweisen, um durch Aufnahme eines Photons von 235 nm den bei $E_{el} = 53568 \text{ cm}^{-1}$ liegenden D-Zustand zu erreichen (siehe Text) (OKABE 1978, HUBER und HERZBERG 1979).

^c BASCO und YEE (1967) verzeichnen für das Phosphorchloridradikal $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}$ einen elektronisch angeregten Zustand B mit einer elektronischen Energie von 41234 cm^{-1} . BRIGGS (1981) hat eine elektronische Energie von 41209 cm^{-1} bestimmt (siehe Text).

^d Da Prozeß **IIb** mit seiner Minimalphotonenanzahl von eins jedoch nur eine Überschußenergie von ca. 7200 cm^{-1} besitzt, ist die Zerfallskanalabfolge **IIb** \rightarrow **IIa'** mit (1+1) Photonen unmöglich (siehe Text).

^e Damit der Dreikörperzerfall **IIc** mit der Energie eines Photons möglich ist, muß das PCl_2 -Radikal aus Prozeß **Ia** eine minimale interne Energie von 8230 cm^{-1} in Form vibronischer Anregung (Tabelle [7-4]) aufweisen (siehe Text).

- Der Zerfallskanal **Ia** beschreibt den Zweikörperzerfall in ein Phosphordichloridradikal und ein Chloratom. Das PCl_2 -Radikal gehört im elektronischen Grundzustand $\tilde{X}^2\text{B}_1$ zur Punktgruppe C_{2v} (AUSTEN et al. 1994, GUTSEV 1994, LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN 1995, PAKONDYLIS et al. 1995). BRAMWELL et al. (1992) haben PCl_3 bei 193 nm photolysiert und PCl_2 als Photolyseprodukt via die Emission $\tilde{A}^2\text{A}_1 \rightarrow \tilde{X}^2\text{B}_1$ nachgewiesen. Die 248 nm-Photolyse läßt ebenfalls das Auftreten von PCl_2 vermuten. Allerdings entstammen in dem durchgeführten Experiment (248 nm-Laseranregung und Aufzeichnung des Emissionsspektrums der Photolyseprodukte) die dem PCl_2 zugeordneten Emissionsbanden Zweiphotonenanregungen, die sich von der in dieser Arbeit durchgeführten Photolyse bei 235 nm energetisch stärker als die Photolyse bei 193 nm unterscheiden (BRAMWELL et al. 1994). In der Einphotonendissoziation von PCl_3 bei 235 nm kann das PCl_2 -Radikal aus Gründen der Energieerhaltung ausschließlich in seinem elektronischen Grundzustand gebildet werden (Tabelle [7-4] enthält die Normalschwingungen des Phosphordichloridradikals im elektronischen Grundzustand); der erste angeregte Zustand \tilde{A} kann mit der Überschußenergie dieses Zerfallskanals von ca. 12900 cm^{-1} nicht erreicht werden (BRAMWELL et al. 1992, GUTSEV 1994, LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN 1995 und PAKONDYLIS et al. 1995).

Tabelle [7-4] Eigenwerte ω_s der Normalschwingungen ν_s des PCl_2 -Radikals im elektronischen Grundzustand unter Angabe der Symmetrieklassen Γ_{ν_s}

Normal-schwingung	Beschreibung	Γ_{ν_s}	$\omega_s / \text{cm}^{-1}$	Literaturangabe
ν_1	symmetrische Valenzschwingung	a_1	525 ± 10	BRUM und HUDGENS (1994)
ν_2	symmetrische Deformationsschwingung	a_1	$(201)_{\text{berechnet}}$	BRUM und HUDGENS (1994)
ν_3	antisymmetrische Valenzschwingung	b_2	452	ANDREWS und FREDERICK (1969)

Die theoretischen Rechnungen von GUTSEV (1994), LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN (1995) und PAKONDYLIS et al. (1995) postulieren den ersten angeregten Zustand $\tilde{A}^2\text{A}_1$ bei elektronischen Energien von $E_{el} = 13700\text{ cm}^{-1}$, 16860 cm^{-1} bzw. 19990 cm^{-1} . Das von BRAMWELL et al. (1992) publizierte elektronische Spektrum von PCl_2 zeigt eine strukturlose Emission zwischen 370 nm und 780 nm mit dem Bandenmaximum um 460 nm. Aufgrund der langen Lebensdauer des involvierten angeregten Zustandes von $(29 \pm 6)\text{ }\mu\text{s}$ und der moderaten Experimentaldrücke von 0,05 mbar deutet dies auf eine elektronische Energie von ca. 27000 cm^{-1} . Daher weisen LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN (1995) dem experi-

mentellen Emissionsspektrum aus Gründen der Energetik und der fehlenden Struktur den symmetrieverbotenen Übergang $\tilde{B}^2B_2 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ unter Annahme einer Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den Niveaus 2B_2 und 2A_1 zu. Chloratome können – wie in den Kanälen **Ic**, **IIa**, **IIa''**, **IIc**, **IIIa** und **IIIa'** – in den Zuständen $^2P^{\circ}_{3/2}$ (Cl) und $^2P^{\circ}_{1/2}$ (Cl*) auftreten.

- Energetisch ist der Kanal **Ib** ebenfalls als Einphotonenprozeß erlaubt. Bei der 193 nm-Photolyse von PCl_3 sind vibronisch angeregte Chlormoleküle im elektronischen Grundzustand nachgewiesen worden (BRAMWELL et al. 1992). Im Falle der Photolyse bei 248 nm ist der Nachweis mit der gewählten Methode spektroskopisch unmöglich, so daß keinerlei Informationen für diese Wellenlänge vorliegen (BRAMWELL et al. 1992). Auch in dieser Arbeit kann Zerfallskanal **Ib** in dem durchgeführten Experiment bei 235 nm nicht direkt nachgewiesen werden. Cl_2 -Moleküle können ausschließlich im elektronischen Grundzustand mit einer maximalen Schwingungsanregung von $v_{max} = 13$ gebildet werden (Kapitel 6.2). Die maximal verfügbare Anregungsenergie für PCl -Radikale liegt in der Nähe des $a^1\Delta$ -Singulettzustandes ($E_{el,berechnet} \geq 7300 \text{ cm}^{-1}$, PAPAONDYLIS et al. 1995). Der elektronische Grundzustand von $^{31}P^{35}Cl$ kann bis in das dreizehnte Schwingungsniveaus angeregt sein [$\hbar\omega_e = (552,28 \pm 0,32) \text{ cm}^{-1}$ und $\hbar\omega_{ex_e} = (2,244 \pm 0,014) \text{ cm}^{-1}$, COXON und WICKRAMAARATCHI 1977).
- Der Dreikörperzerfall **Ic** benötigt minimal zwei Photonen der Wellenlänge 235 nm. Wie in Kapitel 2.2 vorgestellt ist ein synchroner, asynchron konzertierter oder sequentieller Mechanismus denkbar. Das Photoabsorptionsspektrum 7-3 von AU und BRION (1997) beweist die Existenz elektronisch angeregter Zustände des PCl_3 -Moleküls bei der Zweiphotonenenergie von 85000 cm^{-1} . Allerdings bleibt anzuführen, daß Zweiphotonenprozesse eine geringere Wahrscheinlichkeit als Einphotonenprozesse aufweisen (vgl. Kapitel 6.6). Anzumerken bleibt, falls das PCl -Fragment mit einer über der Dissoziationsenergie von ca. 25080 cm^{-1} liegenden internen Energie aus der Photodissoziation hervorgeht, kann Kanal **Ic** in den bereits erwähnten Vierkörperzerfall übergehen.

Jeder dieser drei Primärphotolyseprozesse setzt Fragmente frei, die in einer Sekundärphotolyse weiter fragmentiert werden können. Die Zerfallskanäle **IIa** und **IIb** produzieren ihrerseits wiederum Fragmente, die einer Tertiärphotolyse **IIIa** bzw. **IIIa'** unterliegen können. Aufgrund der Ähnlichkeiten der Fragmentationen **IIa'** und **IIIa'** bzw. **IIa''** und **IIIa** werden diese gemeinsam diskutiert.

- Der Zweikörperzerfall **IIa** führt zur Sekundärphotolyse des in Kanal **Ia** gebildeten Phosphordichloridradikals. Die elektronischen Zustände des PCl_2 sind noch nicht vollständig

geklärt. Es existieren experimentelle Daten zu drei elektronisch angeregten Niveaus: Die oben erwähnte Arbeit von BRAMWELL et al. (1992) hat ein Niveau bei ca. 27000 cm^{-1} nachgewiesen. Von BRUM und HUDGENS (1994) sind das (2+2)-REMPI-Spektrum des RYDBERG-Übergangs $\tilde{D}^2A_1(4s) \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ mit dem Bandenursprung bei $(42760 \pm 15)\text{ cm}^{-1}$ und das (2+1)-REMPI-Spektrum des RYDBERG-Übergangs $\tilde{E}(4p) \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ mit dem Bandenursprung bei $(51320 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$ gemessen worden. Beide REMPI-Spektren zeigen keine Rotationsbanden und sind diffus. Des weiteren existieren theoretische Rechnungen (GUTSEV 1994, LATIFZADEH und BALASUBRAMANIAN 1995, PAPAKONDYLIS et al. 1995), die für den Energiebereich von 13700 cm^{-1} bis 40400 cm^{-1} bis zu sieben angeregte Dublett-zustände des Phosphordichloridradikals postulieren. Somit kann das PCl_2 -Radikal mit Strahlung von etwa 235 nm (42500 cm^{-1}) in eine Vielzahl elektronischer Zustände angeregt werden. Bei einer minimalen Schwingungsanregung des PCl_2 im elektronischen Grundzustand (Tabelle [7-4]) von ca. 250 cm^{-1} kann der Übergang in das \tilde{D} -RYDBERG-Niveau erfolgen. Als Zerfallsprodukte dieses Kanals treten PCl -Radikale und Chloratome auf. Das PCl kann dabei eine maximale interne Energie von etwa 29800 cm^{-1} besitzen, so daß es sowohl in dem vibronisch angeregten elektronischen Grundzustand $X^3\Sigma^-(0^+)$ als auch in den Singulettzuständen $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ sowie in dem Triplettzustand $A^3\Pi$ [für $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}$: $E_{el}(b) = (12084,6 \pm 1,4)\text{ cm}^{-1}$, $E_{el}(A) = (25914,3 \pm 2,1)\text{ cm}^{-1}$; COXON und WICKRAMAARATCHI 1977] auftreten kann. Dabei gilt es zu bedenken, inwieweit diese PCl -Zustände oberhalb der Dissoziationsgrenze des PCl -Radikals von ca. 25080 cm^{-1} stabil sind oder ob dieser Prozeß in den Dreikörperzerfall **IIc** übergeht.

- Die zyklisch konzertierte Reaktion **IIb** ist eine weitere Möglichkeit der Fragmentation des in **Ia** gebildeten PCl_2 -Radikals. Dabei entstehen Phosphoratome und Chlormoleküle. Die Phosphoratome können in Zuständen bis $18748,01\text{ cm}^{-1}$ ($^2\text{P}^{\circ}_{3/2}$) gebildet werden (Tabelle [7-5]). Die Chlormoleküle können mit internen Energien von bis zu 24660 cm^{-1} hervor-gehen, so daß neben dem vibronisch angeregten Zustand $X^1\Sigma_g^+$ die Triplettzustände A' , A und B und der repulsive Zustand $C^1\Pi_u$ populiert sein können (Abbildung 6-5). Bei Erreichen der Dissoziationsenergie des Cl_2 -Moleküls von 19996 cm^{-1} kann Kanal **IIb** in dem Dreikörperzerfall **IIc** aufgehen.
- Eine letzte Möglichkeit der Sekundärphotolyse für das PCl_2 -Radikal stellt der Dreikörperzerfall **IIc** dar. Dieser ist bereits als Einphotonenprozeß möglich, falls das PCl_2 eine interne Energie von mindestens 8230 cm^{-1} aufweist. Es sind wiederum ein synchroner, ein asynchron konzertierter und ein sequentieller Mechanismus zu unterscheiden.

Tabelle [7-5] Mögliche Zustände der den Prozessen **IIa''**, **IIb**, **IIc** und **IIIa** entstammenden Phosphoratome für die minimal benötigte Lichtquantenanzahl $N_{\min}(h\nu)$ (MARTIN et al. 2004)

Konfiguration	Term	E / cm^{-1}	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	energetisch erlaubt
$3s^23p^3$	$4S^{\circ}_{3/2}$	0,00	0,00	IIa'', IIb, IIc, IIIa
$3s^23p^3$	$2D^{\circ}_{3/2}$	11361,02	135,91	IIa'', IIb, IIIa
$3s^23p^3$	$2D^{\circ}_{5/2}$	11376,63	136,09	IIa'', IIb, IIIa
$3s^23p^3$	$2P^{\circ}_{1/2}$	18722,71	223,97	IIa'', IIb, IIIa
$3s^23p^3$	$2P^{\circ}_{3/2}$	18748,01	224,28	IIa'', IIb, IIIa

- Die Photodissoziation niedrigangeregter Chlormoleküle, wie sie beispielsweise bei Raumtemperatur vorliegen, ist bei 235 nm aufgrund der fehlenden Absorption unmöglich (OKABE 1978). Weist das Molekül allerdings eine minimale interne Energie von 11015 cm^{-1} auf, so kann eine Anregung in den nächsterreichbaren elektronischen Zustand D erfolgen (Kapitel 6.2). Diese Art der Anregung von schwingungsangeregten Cl_2 -Molekülen im Grundzustand ist für eine Wellenlänge von 193 nm nachgewiesen worden (KENNER et al. 1986, BRAMWELL et al. 1992). Da dem Kanal **Ib** entstammende Cl_2 -Moleküle nur eine maximale interne Energie von ca. 7200 cm^{-1} besitzen, ist der Zerfallskanal **IIa'** als Einphotonenprozeß unmöglich. Dahingegen bestehen für Chlormoleküle aus Kanal **IIb** keine energetischen Hindernisse, die geforderte minimale Anregung aufzubringen und durch Absorption eines Photons den Zerfallskanal **IIIa'** zu durchlaufen.
- Das Auftreten des Phosphorchloridradikals PCl bei der PCl_3 -Photolyse ist nachgewiesen worden: BASCO und YEE (1967) und BRIGGS (1981) haben als Folge der Blitzlichtphotolyse von PCl_3 -Dampf dem PCl zuzuschreibende Absorptionen beobachtet. PEI et al. (1999) haben PCl_3 im Bereich 265 nm bis 285 nm photodissoziiert und die drei Hauptpeaks der dabei aufgenommenen Emissionsspektren dem PCl zugeordnet. Zur elektronischen Spektroskopie des PCl -Radikals existieren sowohl Arbeiten theoretischer als auch experimenteller Art: NGUYEN (1986) hat die elektronischen Zustände $^3\Sigma^-$, $^3\Pi$ und $^1\Sigma^+$, GUTSEV (1994) den Grundzustand $X^3\Sigma^-$ gerechnet; PAPA KONDYLIS et al. (1995) haben die Ergebnisse für den Grundzustand bestätigt und um Rechnungen zu den Singulettzuständen $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ erweitert. Experimentell sind die Übergänge $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ und $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ (COXON und WICKRAMAARATCHI 1977), $B \leftarrow X^3\Sigma^-$ und $C \leftarrow X^3\Sigma^-$ mit den Energien der elektronischen Zustände B und C von $E_{el}(B) = 41209 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{el}(C) = 43342 \text{ cm}^{-1}$ (BASCO und YEE 1967, BRIGGS 1981) sowie ein weiteres Absorptionssystem bei ca. 75000 cm^{-1} (TAI und VERMA

1996) untersucht worden. Bezüglich des Zustandes B berichten BASCO und YEE (1967), daß die von ihnen beobachteten Banden diffus seien. TAI und VERMA (1996) sehen darin einen eindeutigen Hinweis auf die Prädissoziation dieses Zustandes. Bei der PCl_3 -Photolyse kommen die Kanäle **Ib**, **Ic** und **IIa** als PCl -Produzenten in Frage. Dabei können unabhängig von der Bildung des PCl -Radikals im Rahmen der Sekundärphotolyse **IIa''** als Folgeprozeß von **Ib** und **Ic** sowie der Tertiärphotolyse **IIIa** als Folgeprozeß von **IIa** sowohl der B-Zustand als auch – mit einer minimalen Anregung von ungefähr 850 cm^{-1} – der C-Zustand mit einem Photon der Wellenlänge 235 nm erreicht werden und dissoziieren.

Tabelle [7-6] Ausgewählte Maximalgeschwindigkeiten der Fragmente aus verschiedenen Zerfallskanälen; Partnerfragmente befinden sich in ihren Grundzuständen. Approximierte Maximalgeschwindigkeiten („ \approx “) werden durch Variation der internen Energie des intermediären Teilchens bestimmt.

Zerfallskanal	Fragment	$N_{\text{gesamt}}(h\nu)$	$ \vec{v} _{\text{max}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Ia	$\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}^\circ)$	1	2560 ± 80
	$\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2}^\circ)$	1	2470 ± 90
	PCl_2	1	890 ± 30
Ib	Cl_2	1	1090 ± 190
	PCl	1	1160 ± 200
Ic (synchron)	Cl	2	3190 ± 130
	Cl^*	2	3140 ± 140
	PCl	2	2360 ± 100
Ic (sequentiell)	Cl	2	3890 ± 160
	Cl^*	2	3830 ± 170
	PCl	2	2360 ± 100
Ia \rightarrow IIa	Cl	1+1	3890 ± 160
	Cl^*	1+1	3830 ± 170
	PCl	1+1	2360 ± 100
Ia \rightarrow IIb	Cl_2	1+1	2020 ± 50
	P	1+1	3830 ± 90
Ia \rightarrow IIc (synchron)	Cl	1+1	$\approx 1370 \pm 70$
	Cl^*	1+1	$\approx 1240 \pm 70$
	P	1+1	$\approx 1670 \pm 80$
Ia \rightarrow IIc (sequentiell)	Cl	1+1	$\approx 1540 \pm 80$
	Cl^*	1+1	$\approx 1390 \pm 80$
	P	1+1	$\approx 1670 \pm 80$

Zerfallskanal	Fragment	$N_{\text{gesamt}}(h\nu)$	$ \vec{v} _{\text{max}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Ib \rightarrow IIa'	Cl	1+2	5810 ± 100
	Cl*	1+2	5780 ± 100
Ib \rightarrow IIa''	Cl	1+1	3530 ± 130
	Cl*	1+1	3470 ± 130
	P	1+1	3830 ± 140
Ic \rightarrow IIa''	Cl	2+1	4890 ± 90
	Cl*	2+1	4850 ± 90
	P	2+1	5300 ± 100
Ia \rightarrow IIa \rightarrow IIIa	Cl	1+1+1	4890 ± 90
	Cl*	1+1+1	4850 ± 90
	P	1+1+1	5300 ± 100
Ia \rightarrow IIb \rightarrow IIIa'	Cl	1+1+1	4890 ± 90
	Cl*	1+1+1	4850 ± 90

Tabelle [7-6] bietet einen Überblick über die zu erwartenden Maximalgeschwindigkeiten der den besprochenen Prozessen entstammenden Fragmente. Zur Berechnung dieser Geschwindigkeiten werden die thermodynamischen Daten der Tabelle [7-3] und die Gleichungen des zweiten Kapitels verwandt. Anhand dieser Grenzggeschwindigkeiten erfolgt eine Beurteilung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen der Phosphortrichloridphotolyse in Kapitel 7.4.

7.3 Verzweigungsverhältnis

Abbildung 7-4 zeigt die unter konstanten experimentellen Bedingungen gemessenen (2+1)-REMPI-DOPPLER-Profile der in der PCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente im Grundzustand $^2\text{P}_{3/2}$ (Cl) bei 235,326 nm und im spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}_{1/2}$ (Cl*) bei 235,196 nm. Nach Anpassung von GAUSS-Kurven erhält man die vollen Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}(\text{Cl}) = (0,97 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu}(\text{Cl}^*) = (1,05 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis der integralen Signalintensitäten beträgt $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl}) = 1,06 \pm 0,05$. Daraus folgt unter Berücksichtigung des Oszillatorstärkenverhältnisses $B_f = f(\text{Cl})/f(\text{Cl}^*) = 1,06 \pm 0,17$ (REGAN et al. 1999) das mittlere Verzweigungsverhältnis (5-7) zu $\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = 0,53 \pm 0,04$. Es besteht keine signifikante Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses von der Fragmentgeschwindigkeit.

Tabelle [7-7] stellt das im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Verzweigungsverhältnis den literaturbekannten Werten für die Wellenlängen 248 nm, 235 nm und 193 nm gegenüber.

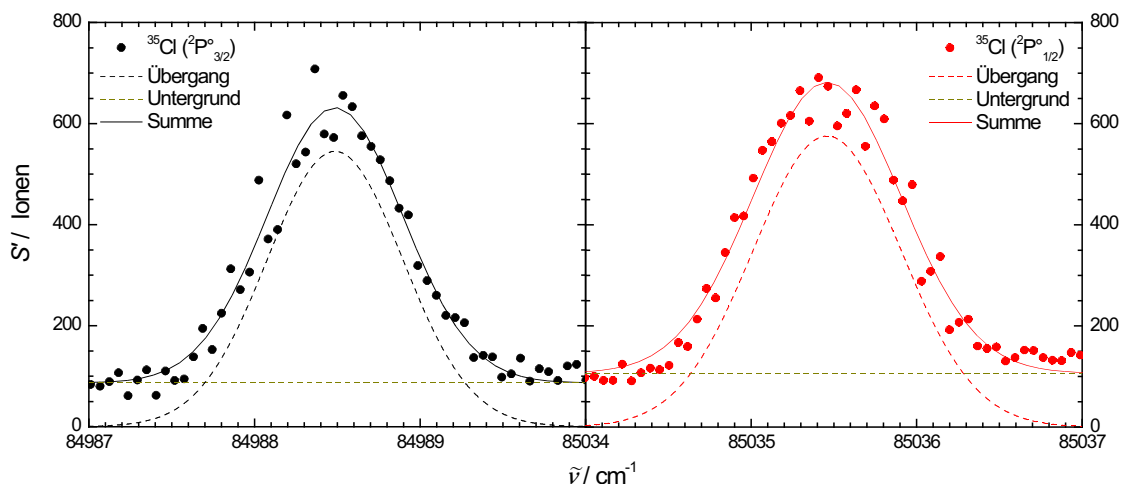


Abbildung 7-4 (2+1)-REMPI-DOPPLER-Profile der in der PCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente im Grundzustand $^2\text{P}^\circ_{3/2}$ (Cl) bei 235,326 nm und im spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}^\circ_{1/2}$ (Cl*) bei 235,196 nm; S' bezeichnet die Ionensignalintensität und $\tilde{\nu}$ die Zweiphotonenenergie.

Tabelle [7-7] Verzweungsverhältnisse $\phi(\text{Cl}^*)$ in der Photolyse von Phosphortrichlorid bei verschiedenen Wellenlängen λ

λ / nm	$\phi(\text{Cl}^*)$	Literaturangabe
193	$0,37 \pm 0,02$	TIEMANN et al. (1988)
193	$0,33 \pm 0,03$	PARK et al. (1991)
193	$0,36 \pm 0,02$	TONOKURA et al. (1992)
235/238	$0,33 \pm 0,02$	DESHMUKH und HESS (1994)
235	$0,51 \pm 0,04$	berechnet aus einem (2+1)-REMPI-Spektrum (CHEN et al. 1999) von Cl-Atomen aus der PCl_3 -Photodissoziation
235	$0,53 \pm 0,04$	diese Arbeit
248	$0,44 \pm 0,02$	TIEMANN et al. (1988)
248	$0,44 \pm 0,03$	PARK et al. (1991)
248	$0,45 \pm 0,02$	TONOKURA et al. (1992)
248	$0,44 \pm 0,03$	CHICHININ (1993)

Als einziger direkter Vergleich für 235 nm existiert allein das von CHEN et al. (1999) veröffentlichte (2+1)-REMPI-Spektrum von im Einfarbenexperiment durch PCl_3 -Photolyse erhaltenen Cl-Atomen. Das für diese Arbeit aus den Absorptionslinienamplituden der Übergänge $4p \ ^2\text{D}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{3/2}$ und $4p \ ^2\text{S}^\circ_{1/2} \leftarrow 3p \ ^2\text{P}^\circ_{1/2}$ bestimmte Verzweungsverhältnis ist mit demjenigen dieser Arbeit innerhalb

der Fehlergrenzen identisch. Das von DESHMUKH und HESS (1994) aus den (2+1)-REMPI-Übergängen $4p\ ^2D_{3/2}^{\circ} \leftarrow 3p\ ^2P_{3/2}^{\circ}$ und $4p\ ^2D_{3/2}^{\circ} \leftarrow 3p\ ^2P_{1/2}^{\circ}$ bestimmte Verzweigungsverhältnis für 235 nm/238 nm weicht von dem in dieser Arbeit bestimmten Wert stark ab. Allerdings ist die in dieser Veröffentlichung wiedergegebene Bestimmungsgleichung für das Verzweigungsverhältnis fehlerhaft, so daß diese eine mögliche Fehlerquelle darstellt. Weitere Unterschiede sind eine andere Nachweiswellenlänge für Cl* und eine ca. 400fach höhere Laserpulsenergie bei der Bestimmung des Literaturwertes. Bei einem Vergleich mit den Verzweigungsverhältnissen für 193 nm und 248 nm bleibt festzustellen, daß der in dieser Arbeit ermittelte Wert aufgrund der energetischen Nähe und der damit verbundenen Anregung des gleichen $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Überganges demjenigen für 248 nm stärker ähneln sollte. Die mittlere Differenz zu den Verzweigungsverhältnissen für 248 nm beträgt 0,09 und für 193 nm 0,18.

7.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter

Abbildung 7-5 präsentiert die Geschwindigkeitsverteilungen $P_v(|\vec{v}|)$ und die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter β für Chloratome in den Zuständen $^2P_{3/2}^{\circ}$ (Cl) und $^2P_{1/2}^{\circ}$ (Cl*). Die eindimensionalen Darstellungen werden durch Integration der dreidimensionalen Daten erhalten.

Es besteht eine deutliche Ähnlichkeit sowohl zwischen den Geschwindigkeitsverteilungen als auch den geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparametern β für Cl und Cl*. Die Geschwindigkeitsverteilungen zeichnen sich durch jeweils ein Maximum im Bereich geringer und mittlerer Fragmentgeschwindigkeiten aus. Dabei ist das zweite Maximum für spin-bahn-angeregtes Chlor Cl* ausgeprägter. Im Bereich hoher Geschwindigkeiten laufen beide Verteilungen in einer Schulter des zweiten Maximums aus. Der β -Parameter für geringere Geschwindigkeiten bis ca. $1500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ weist leicht negative Werte bis zu -0,3 auf; in der Mitte der Verteilung nimmt der Anisotropieparameter leicht positive Werte um 0,3 an, die ab einer Geschwindigkeit von etwa $2600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zu steigen beginnen und Maximalwerte von ungefähr 1,5 erreichen.

Auf Grundlage der in Abbildung 7-5 eingezeichneten berechneten Maximalgeschwindigkeiten (Tabelle [7-6]) und dem Vergleich mit den Grenzen der drei Bereiche der Geschwindigkeitsverteilungen werden folgende Zuordnungen getroffen: Dem ersten Maximum bei etwa $1200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ wird die auf einer Einphotonenabsorption beruhende Primärphotolyse **Ia** zugewiesen. Das zweite Maximum bei ca. $2100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dient als Sammelbecken für Prozesse, die eine Gesamtphotonenzahl von zwei benötigen. Der Bereich der Geschwindigkeitsverteilungen mit Chlorfragmentgeschwin-

digkeiten über $3900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ muß Prozessen zugeschrieben werden, bei denen insgesamt drei Photonen bis zur Freisetzung des Fragmentes absorbiert worden sind.

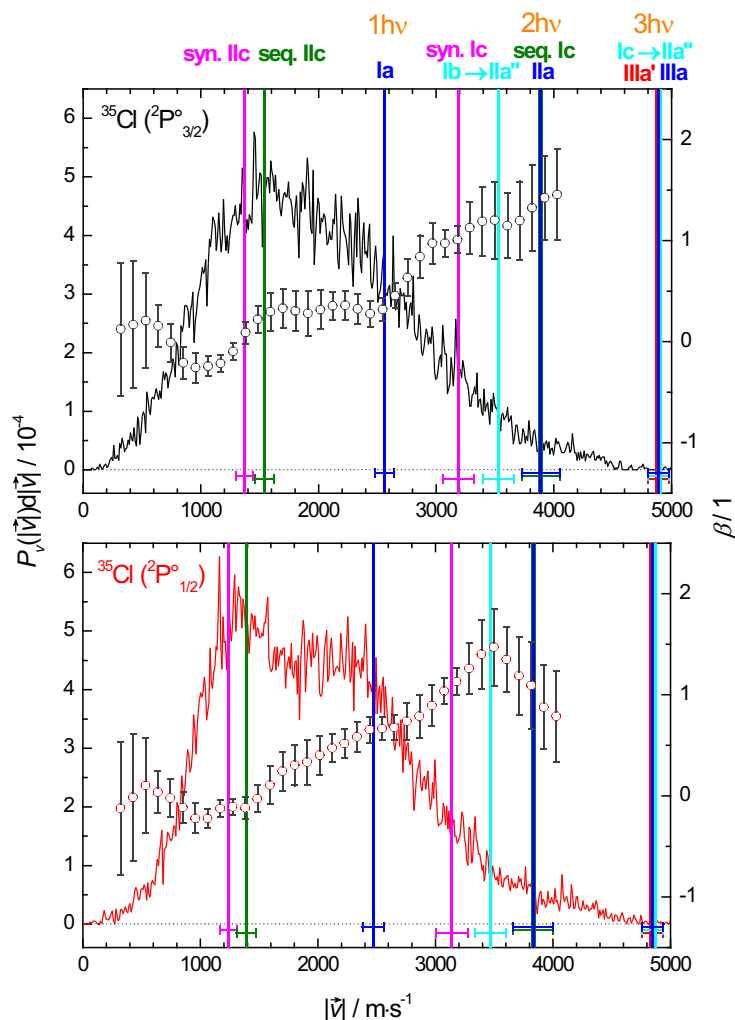


Abbildung 7-5 Geschwindigkeitsverteilungen der in der PCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente Cl (oben) und Cl^* (unten); der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise mit Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – dargestellt. Die maximal erlaubten Chlorfragmentgeschwindigkeiten der in Kapitel 7.2 besprochenen Zerfallskanäle werden durch senkrechte Linien wiedergegeben. Die Fläche der Cl-Verteilung ist auf 1,00 normiert, diejenige der Cl^* -Verteilung unter Berücksichtigung des integralen Signalverhältnisses $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$ auf 1,06.

Dabei bleiben mehrere Fragen offen: Wie groß ist der Beitrag des Dreikörperzerfalles **IIc** des PCl_2 -Radikales im Bereich geringer Geschwindigkeiten bis $1500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$? Welche der übrigen vier in Abbildung 7-5 enthaltenen Zweiphotonenprozesse laufen ab? Welche der drei Dreiphotonenprozesse finden statt? Aufgrund der Komplexität der Dissoziationsmöglichkeiten des PCl_3 -

Moleküls und seiner molekularen Fragmente sind die Antworten auf diese Fragen ebenfalls komplex. Eine Annäherung soll über die Kurvenanalyse sowohl der Geschwindigkeitsverteilungen als auch des geschwindigkeitsabhängigen β -Parameters erfolgen.

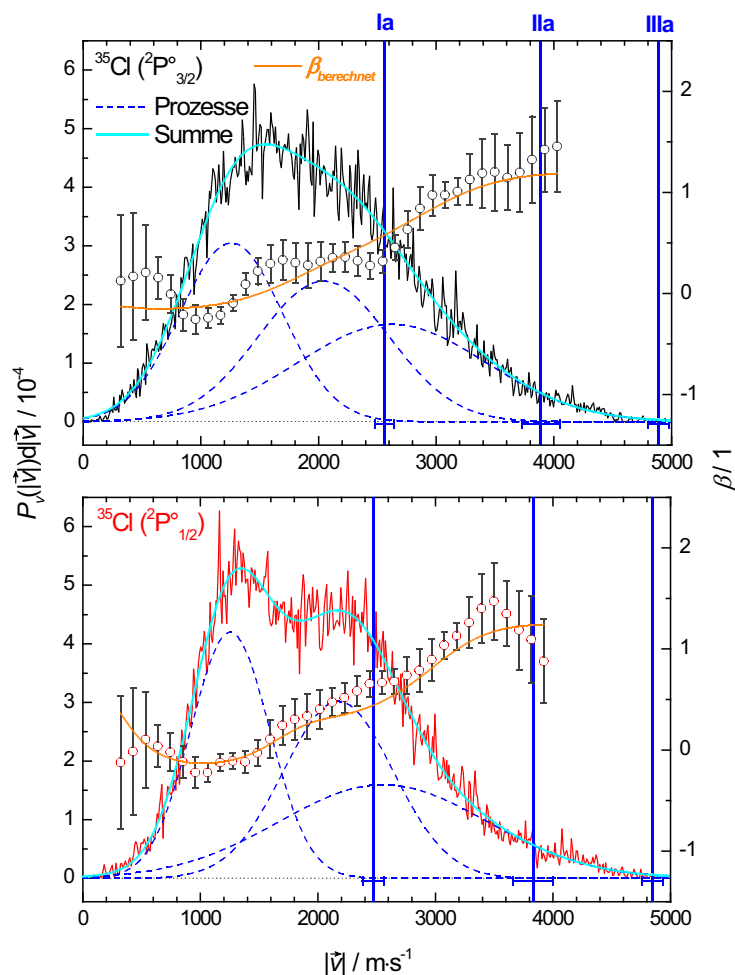
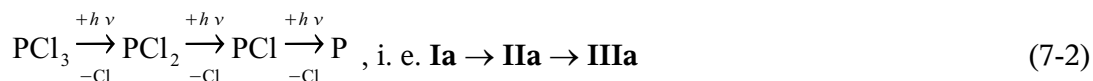


Abbildung 7-6 Kurvenanalyse der Chlorgeswindigkeitsverteilungen der PCl_3 -Photolyse im Zerfallsmodell 1): Die Gesamtfläche wird zu gleichen Anteilen auf die Zerfallskanäle **Ia**, **IIa** und **IIIa** aufgeteilt (siehe Text). Die resultierenden Fitparameter sind in Tabelle [7-8] zu finden.

Minimal werden drei GAUSS-Funktionen, also drei Zerfallsprozesse, benötigt, um die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen zufriedenstellend zu beschreiben. Als einfachstes Zerfallsmodell 1) soll angenommen werden, daß einerseits nur die wahrscheinlicheren Einphotonenprozesse zu berücksichtigen sind und andererseits für die Gesamtphotonenzahlen Eins, Zwei und Drei jeweils nur ein Zerfallsprozeß ablaufen soll: Ausgehend von der identifizierten Primärphotolyse **Ia** beinhaltet die folgende Sequenz von drei Zerfallsprozessen beide in der

Literatur für die PCl_3 -Photolyse nachgewiesenen phosphorhaltigen Fragmente PCl_2 und PCl :



Keine andere Kombination von nur drei Einphotonenschritten produziert nach jeder Photonenabsorption ein Chlorfragment. Außerdem gilt es zu beachten, daß die Fläche A_i der den Zerfallskanal i beschreibenden Fitfunktion $G_i(|\vec{v}|)$ die Fläche A_{i-1} des vorhergehenden Prozesses $i-1$ nicht übersteigen darf. In diesem Modell wird von einer vollständigen Photodissoziation der molekularen Fragmente ausgegangen, d. h., alle drei Fitfunktionen besitzen identische Flächeninhalte.

In einem weiteren Schritt werden die Prozeßkurven dazu genutzt, um den geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter unter Annahme eines zerfallsprozeßkonstanten Anisotropieparameters β_i zu reproduzieren gemäß

$$\beta(|\vec{v}|) = \frac{\sum_{i=1}^3 \beta_i \cdot G_i(|\vec{v}|)}{\sum_{i=1}^3 G_i(|\vec{v}|)} \quad (7-3)$$

Die Ergebnisse für das Zerfallsmodell 1) illustriert Abbildung 7-6. Tabelle [7-8] faßt die Fitparameter zusammen.

Tabelle [7-8] Fitparameter für das Zerfallsmodell 1): $\mathbf{Ia} \rightarrow \mathbf{IIa} \rightarrow \mathbf{IIIa}$; die Tabelle enthält die Zentren $|\vec{v}|_{\text{Zentrum}}$ und vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}|$ der angefitzten GAUSS-Funktionen. $A_i / \sum A_i$ gibt den Flächenanteil der Fitfunktion an der Gesamtfläche der Geschwindigkeitsverteilung an, β_i den zerfallsprozeßkonstanten Anisotropieparameter.

Fragment	Zerfallskanal	(i)	$A_i / \sum A_i$	$ \vec{v} _{\text{Zentrum}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta \vec{v} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\beta_i / 1$
Cl	Ia	1	$1/3$	1260	1030	$-0,25 \pm 0,14$
	IIa	2	$1/3$	2040	1310	$-0,07 \pm 0,14$
	IIIa	3	$1/3$	2620	1890	$1,20 \pm 0,14$
Cl*	Ia	1	$1/3$	1260	790	$-0,28 \pm 0,14$
	IIa	2	$1/3$	2180	1100	$-0,08 \pm 0,14$
	IIIa	3	$1/3$	2560	2110	$1,25 \pm 0,14$

Ein Vergleich der gemessenen und durch das Modell 1) angepaßten Verteilungen gibt Aufschluß über die Qualität dieses Modells:

- Beide Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente werden sehr gut durch drei flächenidentische GAUSS-Funktionen beschrieben [Korrelationskoeffizienten $R(\text{Cl}) = 0,9897$ und $R(\text{Cl}^*) = 0,9921$].
- Der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird größtenteils durch das Zerfallsmodell 1) innerhalb der angegebenen Fehlerbalken wiedergegeben. Abweichungen bei kleinen und großen Geschwindigkeiten rühren von der schlechten Statistik her; daher sind die dort ermittelten Anisotropieparameter mit einem höheren Fehler behaftet. Ein Vergleich der für den Kanal **Ia** bestimmten Parameter $\beta_1(\text{Cl}) = -0,25 \pm 0,14$ und $\beta_1(\text{Cl}^*) = -0,28 \pm 0,14$ mit den in Tabelle [7-9] aufgeführten theoretischen Anisotropieparametern des PCl_3 -Zerfalls in Abhängigkeit von der Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes im Raum läßt keine eindeutige Bestimmung der Symmetrie des Übergangsdipolmomentes zu. Die Anregung in den $\tilde{\text{A}}$ -Zustand des Phosphortrichloridmoleküls via $\tilde{\text{A}}^1\text{E}(12\text{a}_1^11\text{e}^1) \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ verlangt ein Übergangsdipolmoment der Symmetrie e. Da der bestimmte Parameter β_1 mit beiden möglichen Orientierungen des Übergangsdipolmomentes im Einklang steht, bleibt festzustellen, daß der Parameter β_1 keinen Widerspruch zu den für das Modell 1) getroffenen Annahmen darstellt.

Tabelle [7-9] Theoretische β_{th} -Parameter (6-8) für die verschiedenen Ausrichtungen des Übergangsdipolmomentes basierend auf der Grundzustandsgeometrie des PCl_3 -Moleküls und einer gegen Null gehenden Lebensdauer des angeregten Zustandes

Symmetrie	Ausrichtung	$\theta_{\vec{\mu}, \vec{p}} / ^\circ$	$\beta_{th} / 1$
$\vec{\mu}(a_1)$	$\vec{\mu} \parallel z$	62,4	-0,36
$\vec{\mu}(e)$	$\vec{\mu} \perp z$	27,6..96,5	1,36..-0,96

Die augenfälligste Abweichung des Anisotropieparameters im Bereich guter Meßstatistik betrifft den nach Aufnahme von zwei Photonen ablaufenden Prozeß im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten. Der relativ hohe Wert von $\beta_3(\text{Cl}) = 1,20 \pm 0,14$ und $\beta_3(\text{Cl}^*) = 1,25 \pm 0,14$ ist mit dem Modell 1) gut vereinbar, da β_3 auf die parallele Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes und der Molekülachse eines linearen Moleküls wie PCl , das Edukt des Kanals **IIIa**, deutet ($\beta_{th} = 2,00$).

Im folgenden wird dargelegt, welche Verbesserung in bezug auf das Modell 1) möglich und notwendig sind. Dabei werden qualitativ die Voraussetzung für ein verfeinertes Modell 2) geklärt:

- Eine Verbesserung der Anpassung der Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente mit drei GAUSS-Kurven beliebiger Flächeninhalte kann nicht erreicht werden. Die Variation der einzelnen Flächenanteile $A_i / \sum A_i$ zwischen 0,1 und 0,5 ergibt nahezu konstante Korrelationskoeffizienten [$R(\text{Cl}) = 0,990$ und $R(\text{Cl}^*) = 0,992$]. Auch die Grenzen der berechneten Maximalgeschwindigkeiten werden von sämtlichen Fits innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen eingehalten. Dies beinhaltet, daß jedwede Erweiterung des Fitansatzes des Modells 1) – sei es durch Freigabe der Flächenanteile, sei es mittels weiterer Kurven – auf Grundlage von GAUSS-Funktionen zu willkürlichen Ergebnissen führt. Falls drei Zerfallskanäle in unbekannten Flächenanteilen bzw. zusätzliche Zerfallskanäle für die PCl_3 -Photolyse zu berücksichtigen sind, gilt es die genauen, nicht notwendigerweise GAUSS-förmigen Prozeßkurven zu kennen. Eine Zusammenfassung von Zerfallskanälen zu GAUSS-Funktionen aufgrund eventueller Ähnlichkeiten wie z. B. einer ähnlichen Energetik ist ebenfalls approximativ: Auch diese Teilgeschwindigkeitsverteilungen müssen weder symmetrisch noch durch ausschließlich ein Maximum gekennzeichnet sein, wie es GAUSS-Funktionen vorgeben.
- Der einzige verwertbare Hinweis auf eine Abweichung des Modells 1) von der Realität liefert der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter. Die Abweichung zwischen dem realen und simulierten Anisotropieparameter des Modells 1) im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten kann zwei Ursachen besitzen: Entweder ist die Annahme eines prozeßkonstanten β_2 -Parameters nicht korrekt oder mindestens ein weiterer Zerfallskanal ist an dem Kanal **IIa** zugewiesenen Prozeß beteiligt. Aufgrund der Vielzahl an Zerfallswegen des PCl_3 -Moleküls wird die Möglichkeit der Beteiligung eines weiteren Zerfallskanals favorisiert. Hierfür bietet sich die energetisch sehr ähnliche Zerfallssequenz **Ib** → **IIa''** an, die ausschließlich ein Chlorfragment nach Absorption von zwei Photonen abspaltet. Der Dreikörperzerfall **Ic** ist relativ unwahrscheinlich, da er eine Zweiphotonenanregung verlangt. Falls wirklich nur der Prozeß **IIa''** zusätzlich abläuft, ist entweder sein Anteil am Zerfall nach der Aufnahme von zwei Photonen relativ gering oder sein β -Parameter ist demjenigen des Kanals **IIa** ähnlich, aber nicht gleich.
- Daß der ermittelte Parameter β_3 einen geringeren Wert als den theoretischen aufweist, kann auf mehreren Ursachen beruhen: Ausgehend von dem im Modell 1) angenommenen Zerfallsedukt PCl (**IIIa**) muß erstens berücksichtigt werden, daß der Anisotropieparameter gemäß Gleichung (3-8) mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes abnimmt. Außerdem können anteilig elektronische Zustände des Phosphorchloridradikals beteiligt sein (Kapitel 7.2), die über ein Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülachse verknüpft

sind (hierfür erhält man $\beta_{th} = -1,00$). Beim Übergang zu Modell 2) ist ebenfalls ein möglicher Zerfall von Chlormolekülen im Kanal **IIIa'** zu berücksichtigen, so daß die Kanäle **IIIa** und **IIIa'** additiv zu dem bestimmten β -Parameter beitragen.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden: Das auf einfachsten Annahmen basierende Zerfallsmodell 1) beschreibt die Realität zufriedenstellend. An ein verfeinertes, quantitatives Modell 2) müssen folgende Anforderungen gestellt werden: In bezug auf die Geschwindigkeitsverteilungen muß dieses Modell mit den realen Prozeßfunktionen und nicht mit approximativen GAUSS-Funktionen arbeiten. Zusätzlich sind die energetisch gleichwertigen Einphotonenschritte **Ib**, **IIa''**, **IIb**, **IIc** und **IIIa'** zu berücksichtigen und eventuell durch geeignete Experimente wie z. B. den zustandsselektiven Nachweis der Fragmente PCl_2 , PCl und P sowie Cl_2 auf eine breitere Datenbasis zu stellen. In der Folge könnten somit andere Ausschnitte des komplexen Photolysesystems des Phosphortrichlorides und eventuelle unterschiedliche elektronische Zustände der intermediären Fragmente ermittelt und in das Gesamtbild eingefügt werden.

7.5 Nicht-resonante Messungen

Bei der Photolyse von Phosphortrichlorid werden Phosphorkationen und Phosphorchloridkationen in einem nicht-resonanten Schritt erzeugt, die anhand ihrer massenspezifischen Flugzeit identifiziert werden können. Dabei ist die Signalintensität der P^+ -Ionen im Flugzeitspektrum derjenigen der ausschließlich resonant ionisierten Cl^+ -Ionen vergleichbar, während die Signalintensität der PCl^+ -Ionen etwa zwei Größenordnungen geringer ist. Abbildung 7-7 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der P^+ -Ionen, Abbildung 7-8 die in Kooperation mit Dr. A. CHICHININ gemessene Geschwindigkeitsverteilung der PCl^+ -Ionen. Es gilt noch zu klären, zu welchem Zeitpunkt im Zerfallsverlauf ausgehend vom PCl_3 die Ionisation erfolgt und wie sich diese Geschwindigkeitsverteilungen in das Gesamtbild der PCl_3 -Photolyse einfügen.

Die Ionisationen von PCl_3 , PCl_2 , PCl und P sind bei 235 nm als Zweiphotonenprozesse möglich [$IP_v(\text{PCl}_3) = (1015 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, COX et al. (1972), CHATTORPADHYAY et al. (1981); $IP_v(\text{PCl}_2) = 840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, BRUM und HUDGENS (1994); $IP(\text{PCl}) = 887 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, KEHE et al. (1997); $IP(\text{P}) = (1011,8 \pm 0,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CHASE (1998)].

Festzustellen bleibt, daß die Geschwindigkeitsverteilungen der P^+ - und PCl^+ -Ionen keinen Widerspruch zu dem vorgestellten Zerfallsmodell 1) bilden. Die Ionen könnten durchaus durch Ionisation der neutralen Produkte P und PCl aus den Zerfallskanälen **IIIa** und **IIa** mit den berechneten Maximalgeschwindigkeiten $|\vec{v}(\text{P})|_{\max} = 5300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und $|\vec{v}(\text{PCl})|_{\max} = 2360 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

erzeugt worden sein. Die aus der Signalintensität ableitbare nur geringe Bildungswahrscheinlichkeit von PCl^+ -Kationen ist mit der approximativen Annahme der vollständigen Photolyse der molekularen Fragmente PCl_2 und PCl vereinbar.

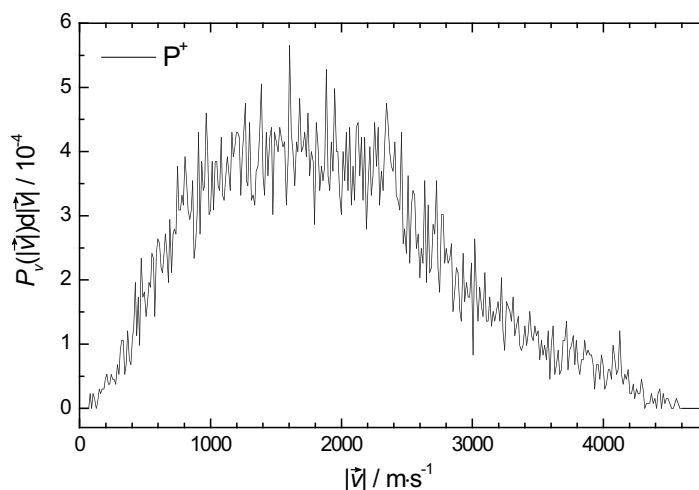


Abbildung 7-7 Geschwindigkeitsverteilung der P^+ -Ionen aus der PCl_3 -Photolyse bei 235 nm; die Ionisation beruht nicht auf einem REMPI-Nachweis neutraler P-Atome, sondern auf nicht-resonanter Multiphotonenionisation mit mindestens zwei Photonen.

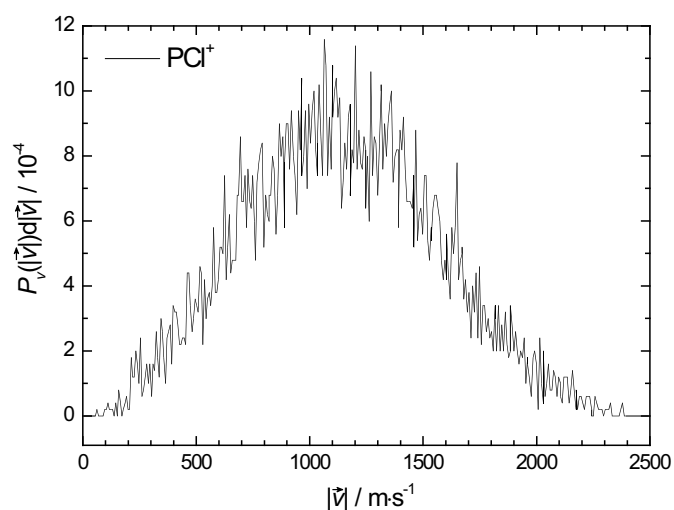
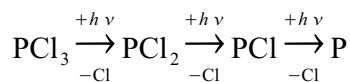


Abbildung 7-8 Geschwindigkeitsverteilung der PCl^+ -Ionen aus der PCl_3 -Photolyse bei 235 nm; die Ionisation beruht nicht auf einem REMPI-Nachweis neutraler PCl -Radikale, sondern auf nicht-resonanter Multiphotonenionisation mit mindestens zwei Photonen.

7.6 Zusammenfassung

Mittels des 3D-Imagings wurden die Verteilungen der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der in der Photolyse von Phosphortrichlorid entstehenden Chlorfragmente bestimmt. Daraus konnten sowohl die eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängige Anisotropie des Zerfalls extrahiert werden, die zu folgenden Schlußfolgerungen den Zerfall betreffend führen:

- i. Das Verzweigungsverhältnis zwischen den Chlorfragmenten $\text{Cl} (^2\text{P}^{\circ}_{3/2})$ und $\text{Cl}^* (^2\text{P}^{\circ}_{1/2})$ beträgt $\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = 0,53 \pm 0,04$ bei 235 nm.
- ii. Sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter weisen für die Fragmente Cl und Cl* sehr ähnliche Verläufe auf.
- iii. Es wurde mindestens eine Zerfallssequenz nachgewiesen, die insgesamt drei Photonen der Wellenlänge 235 nm absorbiert.
- iv. An der PCl_3 -Photolyse haben mindestens drei Zerfallsprozesse Anteil, die nach der Gesamtabsorption von ein, zwei bzw. drei Photonen Chlorfragmente produzieren.
- v. Die Meßergebnisse können mit einem einfachen neunparametrischen Modell gut wiedergegeben werden.
- vi. Als Hauptprozeß wurde folgende Zerfallssequenz identifiziert:



- vii. P^+ - und PCl^+ -Ionen wurden als Reaktionsprodukte der PCl_3 -Laserphotolyse bei 235 nm nachgewiesen.

8 Sequentieller Zerfall von Thiophosphorylchlorid bei 235 nm

8.1 Das Thiophosphorylchloridmolekül

Das Thiophosphorylchloridmolekül SPCl_3 ist im Grundzustand trigonal-pyramidal und gehört zur Punktgruppe C_{3v} mit der Symmetrie \tilde{X}^1A_1 . Die P–Cl-Bindungslänge beträgt (202 ± 1) pm, die P–S-Bindungslänge (185 ± 2) pm und der Bindungswinkel $\angle(\text{Cl–P–Cl})$ wird mit $100,5^\circ \pm 1,0^\circ$ angegeben (WILLIAMS et al. 1952).

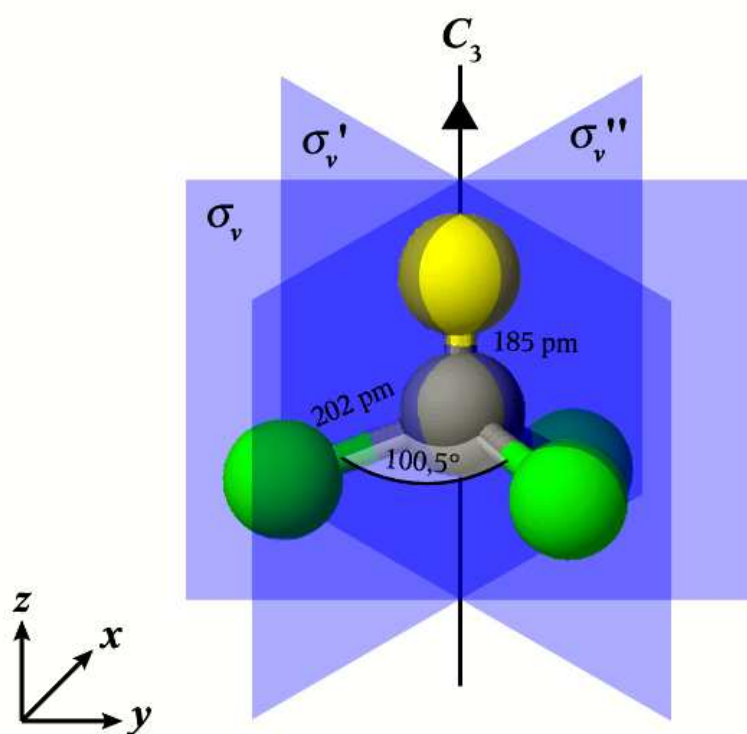


Abbildung 8-1 Geometrie des Thiophosphorylchloridmoleküls im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 mit seinen Symmetrieelementen

$I_{\parallel} = 5,67997 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ und $I_{\perp} = 6,03519 \cdot 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ findet man als Hauptträgheitsmomente (CHASE 1998). Tabelle [8-1] stellt die Normalschwingungen des Thiophosphorylchloridmoleküls zusammen.

Tabelle [8-1] Eigenwerte ω_s der Normalschwingungen ν_s des SPCl_3 -Moleküls im Grundzustand unter Angabe der Symmetrieklassen Γ_{ν_s} (SHIMANOUCI 1972b, NYQUIST 1987)

Normalschwingung	Beschreibung	Γ_{ν_s}	$\omega_s / \text{cm}^{-1}$
ν_1	symmetrische P=S-Valenzschwingung	a_1	767 ± 3
ν_2	symmetrische PCl_3 -Valenzschwingung	a_1	432 ± 3
ν_3	symmetrische PCl_3 -Deformationsschwingung	a_1	246 ± 6
ν_4	antisymmetrische PCl_3 -Valenzschwingung	e	544 ± 6
ν_5	asymmetrische PCl_3 -Deformationsschwingung	e	246 ± 6
ν_6	PCl_3 -Wiegenschwingung	e	167 ± 6

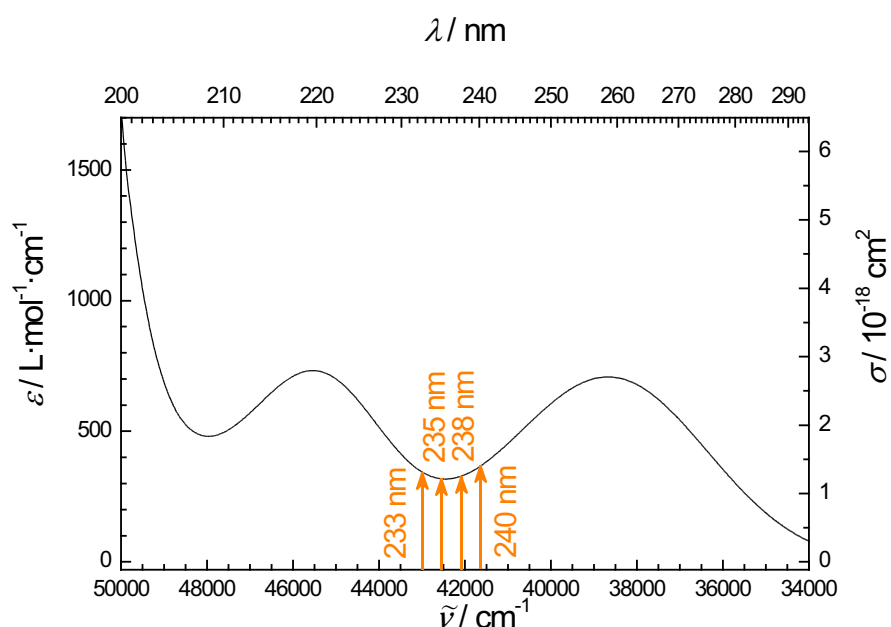
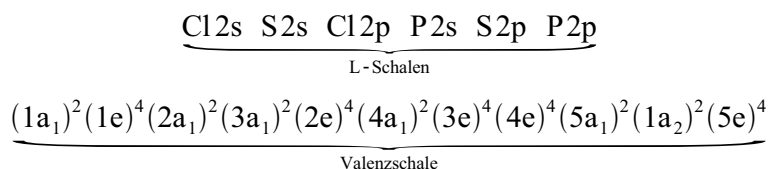


Abbildung 8-2 UV-Absorptionsspektrum von SPCl_3 (gemessen bei Raumtemperatur und $p = 5,8 \text{ mbar}$); die in dieser Arbeit verwandten Dissoziationswellenlängen werden durch Pfeile markiert.

Abbildung 8-2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von gasförmigem Thiophosphorylchlorid. Im Bereich von 210 nm bis 300 nm weist es zwei Banden auf. Das Maximum der längerwelligen Bande besitzt die Koordinaten $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ und $\epsilon_{\text{max}} = 710 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und das kürzerwellige Bandenmaximum $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ und $\epsilon_{\text{max}} = 730 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Meines Wissens existiert bisher kein literaturbekanntes UV-Absorptionsspektrum von SPCl_3 in der Gasphase. SHAGIDULLIN et

al. (1975) haben die Bandenmaxima von SPCl_3 gelöst in Hexan und Ethanol im Wellenlängenbereich von 192 nm bis 264 nm veröffentlicht. Die Absorptionsbanden werden als elektronische Übergänge innerhalb der $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung interpretiert: Mit steigender Anregungsenergie werden den Banden in Thiophosphorylverbindungen die Übergänge $\pi^* \leftarrow n$, $\sigma^* \leftarrow n$ und $\pi^* \leftarrow \pi$ zugeordnet.

Zur elektronischen Struktur des SPCl_3 -Moleküls finden sich in der Literatur folgende Arbeiten: COX et al. (1972), BUENZLI et al. (1973), CASTAN et al. (1973), CAVELL (1975), PERRY et al. (1975), ZVEREV et al. (1975), PEN'KOVSKII und MUELLER (1976) und ZUEV et al. (1977). Bei PEN'KOVSKII und MUELLER (1976) wird folgende Elektronenkonfiguration der Valenzschale angegeben, ergänzt um die bei CAVELL (1975) angegebene energetische Abfolge der kernnahen Elektronen der L-Schalen:



8.2 Zerfallskanäle und Produkte

Die Energie eines Photons von 235 nm ($\cong 509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) genügt, um jede beliebige Bindung innerhalb des Thiophosphorylchloridmoleküls zu dissoziieren [$D_0(\text{P}-\text{Cl}) = (331 \pm 30) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, LEROY et al. (1994), $D_0(\text{S}=\text{PCl}_3) = (365 \pm 30) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Chase (1998)]. In Ermangelung der nötigen Bildungsenthalpien, die ausschließlich für SPCl_3 , SPCl , PCl_3 , Cl und S [$\Delta_f H^\circ(\text{SPCl}_3, 0 \text{ K}) = -376,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3, 0 \text{ K}) = -(285,5 \pm 5,4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}, 0 \text{ K}) = (119,621 \pm 0,006) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta_f H^\circ(\text{S}, 0 \text{ K}) = (274,73 \pm 0,25) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ CHASE (1998) sowie $\Delta_f H^\circ(\text{SPCl}, 298 \text{ K}) = -11,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, BINNEWIES (1983)] verfügbar sind, werden die Reaktionsenthalpien der einzelnen Zerfallskanäle unter Einbeziehung der von LEROY et al. (1994) publizierten theoretisch berechneten Dissoziationsenergien bestimmt. Tabelle [8-2] bietet einen Überblick über eine Auswahl energetisch möglicher Dissoziationsprozesse sowie mögliche Sekundär- und Tertiärprozesse mit einer maximalen Absorption von zwei Photonen je Zerfallskanal.

Vernachlässigt werden die folgenden Zweiphotonenzerfallskanäle aufgrund der geringeren Wahrscheinlichkeit einer Zweiphotonenabsorption: die Dreikörperzerfälle $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{PS} + \text{Cl}_2 + \text{Cl}$ [$\Delta_r H^\circ = (753 \pm 52) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{S} + \text{PCl}_2 + \text{Cl}$ [$\Delta_r H^\circ = (772 \pm 42) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] und $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{S} + \text{PCl} + \text{Cl}_2$ [$\Delta_r H^\circ = (863 \pm 52) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] sowie der Vierkörperzerfall $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{PS} + 3 \text{ Cl}$ [$\Delta_r H^\circ = (992 \pm 52) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Tabelle [8-2] Auswahl energetisch möglicher Zerfallskanäle bei Absorption von maximal zwei Photonen der Wellenlänge 235 nm mit Angabe der minimal benötigten Anzahl $N_{min}(h\nu)$ an Lichtquanten und der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ aus der Dissoziationsenergie der P–Cl-Bindung nach LEROY et al. (1994) und den Bildungsenthalpien nach CHASE (1998) (**I** – Primärphotolyse, **II** – Sekundärphotolyse, **III** – Tertiärphotolyse, **a** – Zweikörperzerfall, **b** – zyklisch konzertierte Reaktion, **c** – Dreikörperzerfall). Eine Wellenlänge von 235 nm entspricht $509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. 42500 cm^{-1} .

Kanal	Edukt	Produkte	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / \text{cm}^{-1}$	$N_{min}(h\nu)$
Primärphotolyse					
Ia	SPCl₃	$\rightarrow \text{SPCl}_2 + \text{Cl}$	331 ± 30	27700 ± 2500	1
Ia'		$\rightarrow \text{S} + \text{PCl}_3^{\text{a}}$	365 ± 30	30500 ± 2500	1
Ib		$\rightarrow \text{SPCl} + \text{Cl}_2$	422 ± 42	35300 ± 3500	1
Ic		$\rightarrow \text{SPCl} + 2 \text{Cl}$	662 ± 42	55300 ± 3500	2
Sekundärphotolyse					
IIa	SPCl₂	$\rightarrow \text{SPCl} + \text{Cl}$	331 ± 30	27700 ± 2500	1 ^b
IIa'	Cl₂	$\rightarrow 2 \text{Cl}$	$239,242 \pm 0,012$	19999 ± 1	2 ^{c, d}
IIa''	SPCl	$\rightarrow \text{PS} + \text{Cl}$	331 ± 30	27700 ± 2500	1 ^b
IIa'''	PCl₃	$\rightarrow \text{PCl}_2 + \text{Cl}$	354 ± 10	29600 ± 840	1
IIb	SPCl₂	$\rightarrow \text{PS} + \text{Cl}_2$	422 ± 42	35300 ± 3500	1 ^b
IIc	SPCl₂	$\rightarrow \text{PS} + 2 \text{Cl}$	662 ± 42	55300 ± 3500	1 ^{b, e}
Tertiärphotolyse					
IIIa	SPCl	$\rightarrow \text{PS} + \text{Cl}$	331 ± 30	27700 ± 2500	1 ^b
IIIa'	Cl₂	$\rightarrow 2 \text{Cl}$	$239,242 \pm 0,012$	19999 ± 1	1 ^c
IIIa''	PCl₂	$\rightarrow \text{PCl} + \text{Cl}$	307 ± 32	25700 ± 2700	1 ^c

^a Die Sekundärphotolyse des PCl_3 entspricht den in Kapitel 7.2 besprochen Zerfallskanälen mit den dort angegebenen Enthalpien. Beispielhaft enthält diese Tabelle den Zweikörperzerfall **IIa'''** des PCl_3 .

^b Für das Thiophosphoryldichloridradikal SPCl_2 und das Thiophosphorylmonochloridradikal SPCl sind keine spektroskopischen Daten elektronischer Zustände literaturbekannt, so daß sämtliche mit diesen Radikalen beginnende Zerfallskanäle hypothetisch bleiben.

^c Da das Chlormolekül bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich von ca. 190 nm bis 250 nm keinerlei Absorption zeigt, müssen die aus den Prozessen **Ib** und **IIb** hervorgehenden Chlormoleküle eine minimale Anregung von über 11000 cm^{-1} aufweisen, um durch Aufnahme eines Photons von 235 nm den bei $E_{el} = 53568 \text{ cm}^{-1}$ liegenden D-Zustand zu erreichen (siehe Text) (OKABE 1978, HUBER und HERZBERG 1979).

^d Da Prozeß **Ib** mit seiner Minimalphotonenanzahl von eins jedoch nur eine Überschußenergie von ca. 7200 cm^{-1} besitzt, ist die Zerfallskanalabfolge **Ib** \rightarrow **IIa'** mit (1+1) Photonen unmöglich (siehe Text).

^e Damit der Dreikörperzerfall **IIc** mit der Energie eines Photons möglich ist, muß das SPCl_2 -Radikal aus Prozeß **Ia** eine minimale interne Energie von 12800 cm^{-1} aufweisen (siehe Text).

Des weiteren bleiben bei den Sekundär- und Tertiärprozessen diejenigen Zerfallskanäle unberücksichtigt, die Schwefelatome freisetzen. Kapitel 8.6 zeigt, daß PS^+ -Kationen in einem nicht-resonanten Prozeß erzeugt werden, während keine nicht-resonant erzeugten Kationen beobachtet worden sind, in deren Entstehungsverlauf die $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung gespalten werden mußte.

Im folgenden werden die Zerfallskanäle **Ia** bis **Ic** besprochen. Allerdings existieren keinerlei spektroskopische Informationen zu elektronischen Zuständen der Radikale SPCl_2 und SPCl , so daß mit diesen Radikalen im Zusammenhang stehende Zerfallskanäle ihren hypothetischen Charakter bewahren.

- Der Zerfallskanal **Ia** beschreibt den Zweikörperzerfall in ein SPCl_2 -Radikal und ein Chloratom. 50 μs nach der Blitzlichtphotolyse eines 2,5%igen SPCl_3/Ar -Gemisches bei Drücken zwischen 270 mbar und 530 mbar haben PRUDHOMME et al. (1970) die Existenz eines zehnbandigen System im Spektralbereich von 320 nm – 443 nm nachgewiesen, das bereits von DONOVAN et al. (1968) veröffentlicht und dem SCl -Radikal zugeschrieben worden ist. Ein weiteres zehnbandiges System mit vier äquidistanten Bandenköpfen im Spektralbereich 462 nm – 623 nm wird von PRUDHOMME et al. (1970) dem Cl_2 -Molekül zugeordnet, ohne allerdings die Radikale SPCl_2 und SPCl als Verursacher auszuschließen. Diese Beobachtungen werden als Hinweis gewertet, daß bei der SPCl_3 -Photolyse $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindungen gebrochen werden: SCl kann durch Rekombination aus Schwefel- und Chloratomen gebildet werden; eine intramolekulare Bildungsreaktion ist sterisch anspruchsvoller. Cl_2 -Moleküle sprechen in erster Linie für Kanal **Ib**, können aber auch unter den relativ hohen Experimentaldrücken durch Rekombination zweier Chloratome entstehen. Aus dem Zerfallskanal **Ia** können SPCl_2 -Radikale mit maximalen internen Energien von ca. 14900 cm^{-1} hervorgehen. Die Chloratome können – wie in den Kanälen **Ic**, **Ila**, **Ila''**, **Ila'''**, **Ilc**, **IIla** und **IIla'** – in den Zuständen $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}(\text{Cl})$ und $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}(\text{Cl}^*)$ auftreten.
- Der Zerfallskanal **Ia'** beinhaltet den Bruch der $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung mit PCl_3 und S als Reaktionsprodukten. PRUDHOMME et al. (1970) haben im Rahmen der SPCl_3 -Blitzlichtphotolyse unter obengenannten Bedingungen im Spektralbereich 320 nm – 443 nm ein achtzehnbandiges System des S_2 -Übergangs $\text{B}^3\Sigma_u^- \leftarrow \text{X}^3\Sigma_g^-$ nachgewiesen. Eine Möglichkeit der Bildung von Dischwefelmolekülen unter diesen Experimentalbedingungen besteht in der Rekombination aus Schwefelatomen. Jedenfalls müssen zwei $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindungen dissoziiert werden, um S_2 aus SPCl_3 zu erhalten. PCl_3 kann im Kanal **Ia'** elektronischen Grundzustand $\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ mit einer maximalen vibronischen Anregung von ca. 12000 cm^{-1} gebildet werden. Die Schwefelatome können in den Zuständen $^3\text{P}_J$ und $^1\text{D}_2$ (Tabelle [6-5]) aus der Photodissoziation hervorgehen.

- Energetisch ist die zyklisch konzertierte Reaktion **Ib** ebenfalls als Einphotonenprozeß erlaubt. Der Nachweis von Cl_2 -Molekülen bei der Blitzlichtphotolyse durch PRUDHOMME et al. (1970) kann allerdings aufgrund der gewählten experimentellen Bedingungen nicht als Beweis für diesen Zerfallskanal dienen, da keine Klarheit über den Mechanismus besteht, als dessen Produkt die Chlormoleküle auftreten. Cl_2 -Moleküle können ausschließlich im elektronischen Grundzustand mit einer maximalen Schwingungsanregung von $v_{\max} = 13$ gebildet werden. SPCl -Radikale können eine maximale Anregungsenergie von ca. 7200 cm^{-1} aufweisen. Für die Energien der Normalschwingungen des SPCl werden folgende Werte angegeben: $716,1 \text{ cm}^{-1}$ (P=S-Valenzschwingung), 229 cm^{-1} (Deformationsschwingung), $462,4 \text{ cm}^{-1}$ (P-Cl-Valenzschwingung) (SCHNOECKEL und LAKENBRINK 1983).
- Der Dreikörperzerfall **Ic** ist ein Zweiphotonenprozeß, der synchron, asynchron konzertiert oder sequentiell ablaufen kann (Kapitel 2.2). Die Möglichkeit der Zweiphotonenanregung des SPCl_3 -Moleküls bei der Zweiphotonenenergie von 85000 cm^{-1} ist nicht literaturbekannt. Auf jeden Fall besitzen Zweiphotonenprozesse eine geringere Wahrscheinlichkeit als Einphotonenprozesse (vgl. Kapitel 6.6). Falls das SPCl -Fragment mit einer über der Dissoziationsenergie von ca. 27650 cm^{-1} liegenden internen Energie aus der Photodissoziation hervorgeht, kann Kanal **Ic** in den bereits erwähnten Vierkörperzerfall übergehen.

Aus jeder der Primärphotolysen gehen molekulare Fragmente hervor, die einer Sekundärphotolyse unterliegen können. Die Zerfallskanäle **Ila**, **Ila'''** und **Ilb** produzieren ihrerseits wiederum Fragmente, die einer Tertiärphotolyse unterliegen können. Die ähnlichen Prozesse **Ila'** und **IIla'** sowie **Ila''** und **IIla** werden jeweils gemeinsam besprochen.

- Über die Sekundärphotolyse **Ila** des SPCl_2 -Radikals ist nichts bekannt. Sollte dieser Zerfallskanal existieren, so werden neben Chloratomen SPCl -Radikale gebildet, die eine maximale interne Energie von ca. 29700 cm^{-1} besitzen können. Ist die Anregung des SPCl größer als ca. 27650 cm^{-1} , kann dieser Prozeß in den Dreikörperzerfall **Ilc** übergehen.
- Zerfallskanal **Ilb** bietet eine weitere Möglichkeit des photolytischen Abbaus von SPCl_2 -Radikalen: Es entstehen PS-Radikale und Cl_2 -Moleküle. Die PS-Radikale können mit internen Energien von bis zu 22100 cm^{-1} angeregt sein. Dies bedeutet, daß sich die Radikale im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ befinden. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist dieser Zustand in zwei um $320,8 \text{ cm}^{-1}$ separierte Niveaus aufgespalten. Die maximale Schwingungsanregung beträgt $v_{\max} = 34$ ($\omega_e = 739 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 2,96 \text{ cm}^{-1}$) (HUBER und HERZBERG 1979). Im Falle der Chlormoleküle können neben dem vibronisch angeregten Zustand $X^1\Sigma_g^+$ die Triplettzustände A' , A und B populiert sein (Abbildung 6-5). Bei Erreichen der Dissoziationsenergie des Cl_2 -Moleküls von 19996 cm^{-1} kann Kanal **Ilb** in

dem Dreikörperzerfall **IIc** aufgehen.

- Der Dreikörperzerfall **IIc** des SPCl_2 -Radikals ist bei einer minimalen Anregung des Eduktes von 12800 cm^{-1} als Einphotonenprozeß erlaubt. Der Zerfall kann synchron, asynchron konzertiert oder sequentiell ablaufen. Die maximale interne Energie des PS-Fragmentes beträgt 2000 cm^{-1} .
- Die Photodissoziation niedrigangeregter Chlormoleküle, wie sie beispielsweise bei Raumtemperatur vorliegen, ist bei 235 nm aufgrund der fehlenden Absorption unmöglich (OKABE 1978). Weist das Molekül allerdings eine interne Energie von mindestens 11015 cm^{-1} auf, so kann eine Anregung in den nächsterreichbaren elektronischen Zustand D erfolgen (Kapitel 6.2). Diese Art der Anregung von schwingungsangeregten Cl_2 -Molekülen im Grundzustand ist für eine Wellenlänge von 193 nm nachgewiesen worden (KENNER et al. 1986, BRAMWELL et al. 1992). Da dem Kanal **Ib** entstammende Cl_2 -Moleküle nur eine maximale interne Energie von ca. 7200 cm^{-1} besitzen, ist der Zerfallskanal **IIa'** als Einphotonenprozeß unmöglich. Dahingegen bestehen für Chlormoleküle aus Kanal **Ib** keine energetischen Hindernisse, die geforderte minimale Anregung aufzubringen und durch Absorption eines Photons den Zerfallskanal **IIIa'** zu durchlaufen.
- Über die Photolyse des SPCl -Radikals sind keine Informationen verfügbar. Die aus den Kanälen **Ib** und **Ic** hervorgehenden SPCl -Radikale können in Kanal **IIa''** und die Kanal **IIa** entstammenden SPCl -Radikale in Kanal **IIIa** photodissoziiert werden. Als Überschußenergien findet man für die einzelnen Zerfallssequenzen folgende Energien: 22100 cm^{-1} (**Ib** \rightarrow **IIa''**) und 44600 cm^{-1} (übrige Sequenzen), so daß im zweiten Fall die PS-Fragmente in den Zuständen $X^2\Pi$, $B^2\Pi$ ($E_{el} = 22984,0\text{ cm}^{-1}$) und $C^2\Sigma$ ($E_{el} = 34686,5\text{ cm}^{-1}$) auftreten können (HUBER und HERZBERG 1979).
- Für die Sekundärphotolyse des Kanal **Ia'** entstammenden Phosphortrichlorides gelten natürlich die in Kapitel 7.2 getroffenen Aussagen. Zu berücksichtigen ist im Vergleich zur Photolyse von kalten PCl_3 -Molekülen, daß die aus Kanal **Ia'** hervorgehenden PCl_3 -Moleküle vibronische Anregungen von bis zu 12000 cm^{-1} besitzen können. Es ist im vorhergehenden Kapitel nachgewiesen worden, daß PCl_3 in dem verwandten Wellenlängenbereich einer Photolyse unterliegt. Exemplarisch sollen an dieser Stelle die Zweikörperzerfälle **IIa'''** und **IIIa''** stehen, in deren Verlauf ein Chloratom und ein PCl_2 - bzw. PCl -Radikal gebildet werden. Das PCl_2 kann nur im elektronischen Grundzustand mit einer maximalen vibronischen Anregung von ca. 24900 cm^{-1} entstehen. Das PCl kann eine maximale interne Energie von ca. 41800 cm^{-1} aufweisen und somit bis in seinen B-Zustand angeregt sein. Überschreitet die interne Energie des PCl -Radikals 25100 cm^{-1} , kann der Zerfalls-

kanal in einen Dreikörperzerfall mit den atomaren Produkten $P + 2 Cl$ übergehen.

Tabelle [8-3] bietet einen Überblick über die zu erwartenden Maximalgeschwindigkeiten der den besprochenen Prozessen entstammenden Fragmente. Zur Berechnung dieser Geschwindigkeiten werden die thermodynamischen Daten der Tabelle [8-2] und die Gleichungen des zweiten Kapitels verwandt. Anhand dieser Grenzgeschwindigkeiten erfolgt eine Beurteilung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen der Thiophosphorylchloridphotolyse in Kapitel 8.4.

Tabelle [8-3] Ausgewählte Maximalgeschwindigkeiten der Fragmente aus verschiedenen Zerfallskanälen; Partnerfragmente befinden sich in ihren Grundzuständen. Approximierte Maximalgeschwindigkeiten („ \approx “) werden durch Variation der internen Energie des intermediären Teilchens bestimmt.

Zerfallskanal	Fragment	$N_{gesamt}(h\nu)$	$ \vec{v} _{max} / m \cdot s^{-1}$
Ia	$Cl(^2P^{\circ}_{3/2})$	1	2830 ± 240
	$Cl^*(^2P^{\circ}_{1/2})$	1	2750 ± 250
	$SPCl_2$	1	750 ± 60
Ia'	PCl_3	1	630 ± 70
	S	1	2690 ± 280
Ib	Cl_2	1	1200 ± 290
	$SPCl$	1	860 ± 210
Ic (synchron)	Cl	2	3180 ± 190
	Cl^*	2	3140 ± 190
	$SPCl$	2	1740 ± 100
Ic (sequentiell)	Cl	2	4010 ± 240
	Cl^*	2	3950 ± 230
	$SPCl$	2	1740 ± 100
Ia \rightarrow IIa	Cl	1+1	4010 ± 240
	Cl^*	1+1	3950 ± 230
	$SPCl$	1+1	1740 ± 100
Ia \rightarrow IIb	Cl_2	1+1	2100 ± 210
	PS	1+1	2290 ± 230
Ia \rightarrow IIc (synchron)	Cl	1+1	$\approx 890 \pm 90$
	Cl^*	1+1	$\approx 660 \pm 70$
	PS	1+1	$\approx 950 \pm 100$
Ia \rightarrow IIc (sequentiell)	Cl	1+1	$\approx 1050 \pm 110$
	Cl^*	1+1	$\approx 790 \pm 80$
	PS	1+1	$\approx 1130 \pm 110$
Ib \rightarrow IIa'	Cl	1+2	5910 ± 140
	Cl^*	1+2	5880 ± 140

Zerfallskanal	Fragment	$N_{gesamt}(h\nu)$	$ \vec{v} _{max} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Ib \rightarrow IIa''	Cl	1+1	3450 ± 340
	Cl*	1+1	3380 ± 330
	PS	1+1	2280 ± 220
Ic \rightarrow IIa''	Cl	2+1	4910 ± 240
	Cl*	2+1	4860 ± 240
	PS	2+1	3250 ± 160
Ia' \rightarrow IIa'''	Cl	1+1	3670 ± 200
	Cl*	1+1	3600 ± 190
	PCl ₂	1+1	1530 ± 80
Ia \rightarrow IIa \rightarrow IIIa	Cl	1+1+1	4910 ± 240
	Cl*	1+1+1	4860 ± 240
	PS	1+1+1	3250 ± 160
Ia \rightarrow IIb \rightarrow IIIa'	Cl	1+1+1	4910 ± 240
	Cl*	1+1+1	4860 ± 240
Ia' \rightarrow IIa''' \rightarrow IIIa''	Cl	1+1+1	4750 ± 210
	Cl*	1+1+1	4700 ± 210
	PCl	1+1+1	3030 ± 137

8.3 Verzweigungsverhältnis

Abbildung 8-3 zeigt die unter konstanten experimentellen Bedingungen gemessenen (2+1)-REMPI-DOPPLER-Profile der in der SPCl₃-Photolyse erzeugten Chlorfragmente im Grundzustand $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}$ (Cl) bei 235,326 nm und im spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}$ (Cl*) bei 235,196 nm. Des weiteren sind die Verhältnisse der integralen Signalintensitäten $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$ bei den Wellenlängen 237,721 nm (Cl) und 237,795 nm (Cl*) sowie 240,240 nm (Cl*) und 240,584 nm (Cl) bestimmt worden. Tabelle [8-4] listet diese Verhältnisse sowie die vollen Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}$ der DOPPLER-Profile auf.

Da ausschließlich das Oszillatorstärkenverhältnis für die REMPI-Übergänge um 235 nm literaturbekannt ist (REGAN et al. 1999), kann nur für diese Wellenlänge das mittlere Verzweigungsverhältnis (5-7) berechnet werden; es beträgt $\bar{\phi}(\text{Cl}^*) = 0,22 \pm 0,03$. Abbildung 8-4 zeigt die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses mit einem nahezu linearen Anstieg von $(7,04 \pm 0,09) \cdot 10^{-5} \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$, ausgehend von einem extrapolierten Startwert von $0,094 \pm 0,002$. Meines Wissens existieren in der Literatur keine Verzweigungsverhältnisse für die SPCl₃-Photolyse.

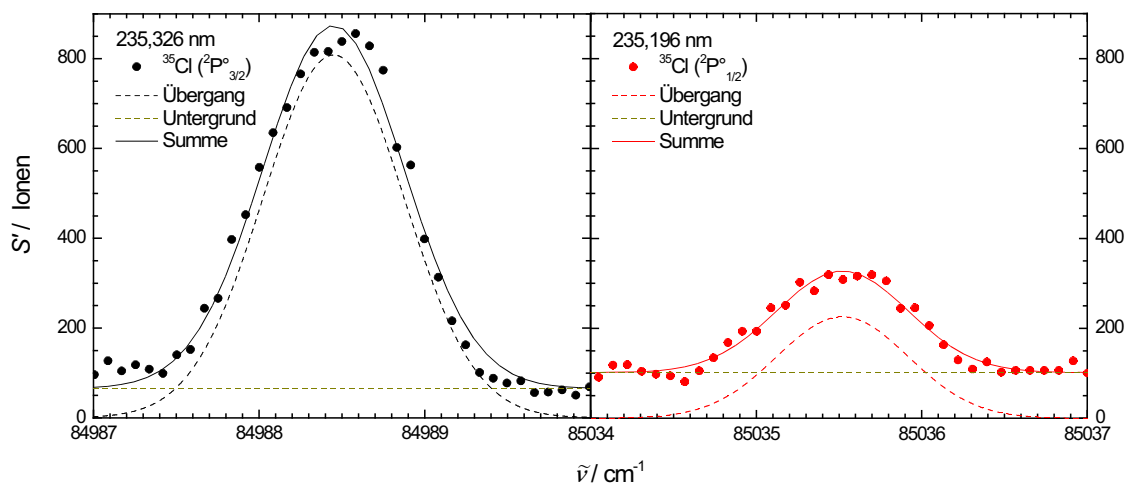


Abbildung 8-3 (2+1)-REMPI-DOPPLER-Profile der in der SPCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente im Grundzustand $^2\text{P}^\circ_{3/2}$ (Cl) bei 235,326 nm und im spin-bahn-angeregten Zustand $^2\text{P}^\circ_{1/2}$ (Cl*) bei 235,196 nm; S' bezeichnet die Ionensignalintensität und $\tilde{\nu}$ die Zweiphotonenenergie.

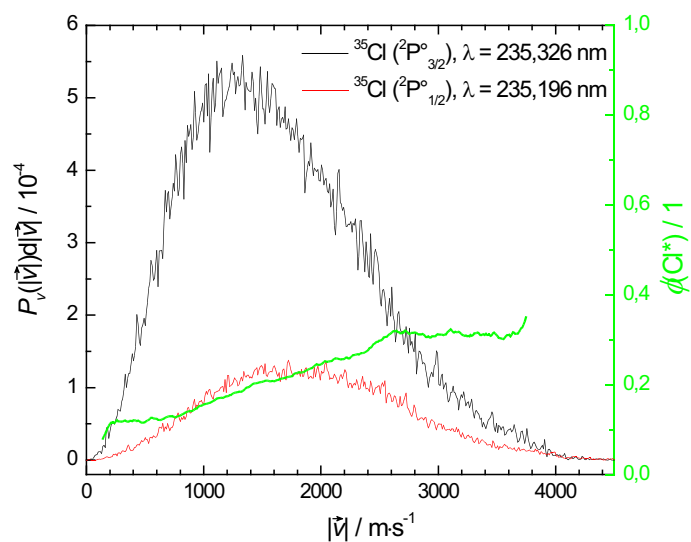


Abbildung 8-4 Geschwindigkeitsabhängiges Verzweungsverhältnis $\phi(\text{Cl}^*)$; die Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente werden in Kapitel 8.4 besprochen.

Tabelle [8-4] Verhältnisse der integralen REMPI-Signalintensitäten $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$ sowie volle Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}$ der DOPPLER-Profile

λ / nm	Ausgangszustand	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$
232,780	Cl	$1,20 \pm 0,10$	–
235,196	Cl*	$0,94 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,01$
235,326	Cl	$1,00 \pm 0,02$	
237,721	Cl	$0,97 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$
237,795	Cl*	$0,98 \pm 0,04$	
240,240	Cl*	$1,40 \pm 0,06$	$4,6 \pm 0,4$
240,584	Cl	$0,74 \pm 0,05$	

Die relativ starke Abweichung der bei 240,240 nm und 240,584 nm bestimmten vollen Halbwertsbreiten [Tabelle 8-4] von den anderen $\Delta\tilde{\nu}$ -Werten mag einerseits durch die zu Ungenauigkeiten führende manuelle Nachführung des β -Bariumborat-Frequenzverdopplerkristalls, die in den angegebenen Fehlern unberücksichtigt bleibt, und andererseits durch Abweichungen der gemessenen DOPPLER-Profile von der angenommenen GAUSS-Form zu begründen sein.

8.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter

Abbildung 8-5 präsentiert die Geschwindigkeitsverteilungen $P_v(|\vec{v}|)$ und die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter β für Chloratome in den Zuständen $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}(\text{Cl})$ und $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}(\text{Cl}^*)$, gemessen bei 235,326 nm und 235,196 nm. Die eindimensionalen Darstellungen werden durch Integration der dreidimensionalen Daten erhalten.

Beide Verteilungen weisen deutliche Ähnlichkeiten auf: Am stärksten ist die Ähnlichkeit zwischen den geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparametern β ausgeprägt. Im Falle beider Zustände der Chloratome bewegen sich die β -Parameter für Geschwindigkeiten bis $2300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ im Bereich leicht positiver Werte um 0,3, beginnen dann zu steigen und erreichen ab $3500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ihre Maximalwerte von etwa 1,7. Beide Geschwindigkeitsverteilungen weisen ein Maximum auf, das zu höheren Geschwindigkeiten in einer Schulter ausläuft. Dabei liegt $|\vec{v}_{\text{Cl}}|_{\text{max}}$ bei etwa $1300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $|\vec{v}_{\text{Cl}^*}|_{\text{max}}$ bei etwa $1700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Cl*-Geschwindigkeitsverteilung ist bei vergleichbarer Breite zur Cl-Verteilung um ca. $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zu höheren Geschwindigkeiten verschoben.

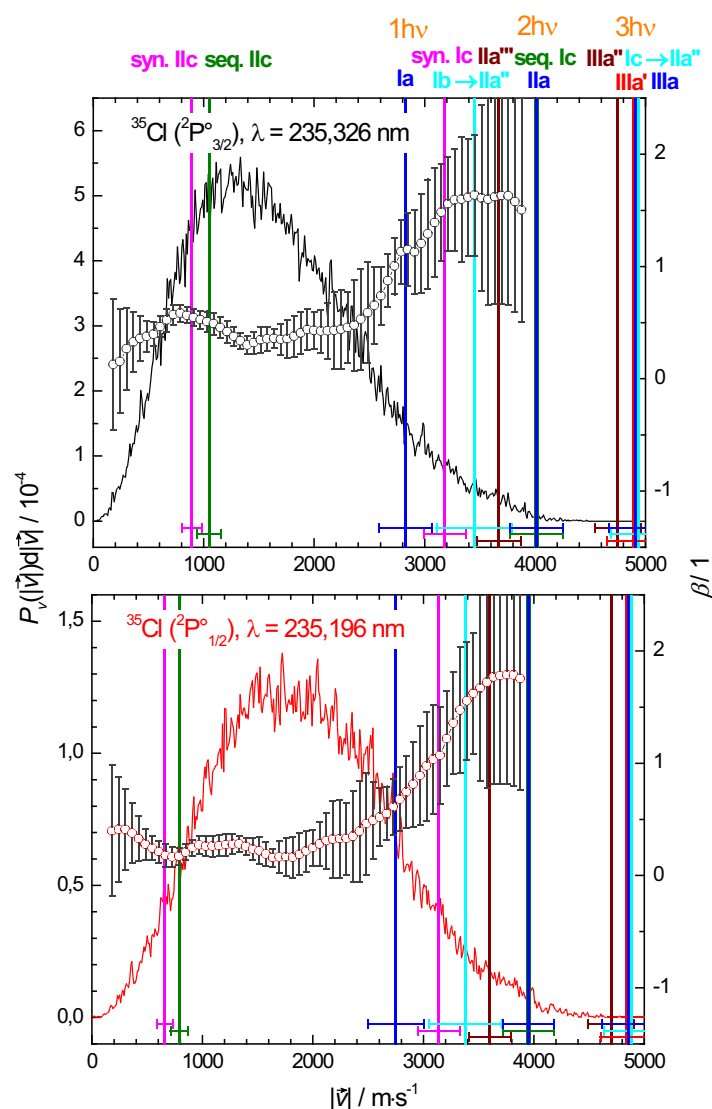


Abbildung 8-5 Geschwindigkeitsverteilungen der in der SPCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente Cl (oben) und Cl^* (unten); der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise mit Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – dargestellt. Die maximal erlaubten Chlorfragmentgeschwindigkeiten der in Kapitel 8.2 besprochenen Zerfallskanäle werden durch senkrechte Linien wiedergegeben. Die Fläche der Cl -Verteilung ist auf 1,00 normiert, diejenige der Cl^* -Verteilung unter Berücksichtigung des integralen Signalverhältnisses $S(\text{Cl}^*)/S(\text{Cl})$ auf 0,26.

Ein Vergleich der beiden mit unterschiedlichem Anisotropieverhalten behafteten Bereiche der Geschwindigkeitsverteilungen mit den berechneten Maximalgeschwindigkeiten führt zu folgenden Zuordnungen: Das mit einem schwach positiven β -Wert verknüpfte Maximum einer jeden Geschwindigkeitsverteilung wird der als Folge einer Einphotonenabsorption stattfindenden Primär-

photolyse **Ia** zugeordnet. Die integralen Anteile der Geschwindigkeitsverteilungen, die außerhalb des Fehlerbereiches der Maximalgeschwindigkeiten für Prozesse der Gesamtphotonenzahl Zwei liegen, ist verschwindend gering ($< 0,2\%$ für Cl, $< 0,4\%$ für Cl*). Folglich besitzen Prozeßsequenzen, in deren Verlauf drei Photonen absorbiert werden und danach mindestens ein Chloratom abgespalten wird, in der SPCl₃-Photolyse eine untergeordnete Bedeutung bzw. gar keine, falls besagte Anteile dem Meßhintergrund zuzuschreiben sind. Somit ist es plausibel, daß die Schulter der Maxima durch zwei Photonen benötigende Prozesse verursacht wird. In Frage kommen hierfür die Zerfallskanäle **Ic**, **Ila**, **Ib** → **Ila''** und **Ila'''**. Kanal **Ic** wird aufgrund der notwendigen Absorption von zwei Photonen in einem Reaktionsschritt als unwahrscheinlich vernachlässigt. Zerfallskanal **Ila'''** erfüllt zwar per se die Anforderungen, aber er bedingt auch die intermediäre Existenz von PCl₃-Molekülen. Diese photodissoziieren allerdings nicht ausschließlich in einer auf das PCl₃-Molekül bezogenen Primärphotolyse, sondern setzen auch in Folgeprozessen Chlorfragmente frei (Kapitel 7). Da die Geschwindigkeitsverteilungen jenseits der Prozeßgrenze für **Ila'''** keine der Größenordnung der SPCl₃-Sekundärphotolyse vergleichbaren integralen Anteile aufweisen, wird Kanal **Ila'''** verworfen. Die Maximalgeschwindigkeiten des Zerfallskanals **Ib** → **Ila''** schließen – besonders im Falle der Cl*-Fragmente – nicht ganz die Grenzen der Geschwindigkeitsverteilungen ein. Infolgedessen muß Kanal **Ila** zumindest anteilig ablaufen, da er als einziger Prozeß sowohl eine ausreichende Wahrscheinlichkeit als auch Maximalgeschwindigkeit der Chlorfragmente aufweist. Zuletzt gilt es einen eventuellen Beitrag des Dreikörperzerfalles **Iic** zu berücksichtigen, der bei einer hinreichenden internen Energie des Intermediates SPCl aus Kanal **Ila** hervorgehen kann.

Tabelle [8-5] Fitparameter für das Zerfallsmodell: **Ia** → **Ila** + Prozeß **II**; die Tabelle enthält die Zentren $|\vec{v}|_{\text{Zentrum}}$ und vollen Halbwertsbreiten $\Delta|\vec{v}|$ der angefitzten GAUSS-Funktionen. $A_i / \sum A_i$ gibt den Flächenanteil der Fitfunktion an der Gesamtfläche der Geschwindigkeitsverteilung an, β_i den zerfallsprozeßkonstanten Anisotropieparameter.

Fragment	Zerfallskanal (i)	$A_i / \sum A_i$	$ \vec{v} _{\text{Zentrum}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta \vec{v} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\beta_i / 1$
Cl	Ia 1	0,47	1050	1000	$0,41 \pm 0,14$
	II 2	0,43	1930	1140	$0,35 \pm 0,14$
	Ila 3	0,10	2970	1120	$1,65 \pm 0,14$
Cl*	Ia 1	0,46	1310	1140	$0,26 \pm 0,14$
	II 2	0,40	2220	1150	$0,09 \pm 0,14$
	Ila 3	0,14	3000	1510	$1,85 \pm 0,14$

Aus kurvenanalytischer Sicht werden minimal drei GAUSS-Funktionen benötigt, um die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen zufriedenstellend zu beschreiben. Somit muß die Sequenz **Ia** → **IIa** als einfachstes Szenarium verworfen werden und es wird im hier eingesetzten Zerfallsmodell der SPCl₃-Photolyse bei 235 nm von drei Zerfallskanälen, die Chlorfragmente produzieren, ausgegangen: **Ia**, **IIa** und ein dritter, noch nicht identifizierter $2h\nu$ -Prozeß **II**, der vornehmlich aus den Kanälen **Ib** → **IIa''** und **IIc** in unbekannten Anteilen bestehen soll. Für die Kurvenanalyse der Anisotropieparameterverteilungen werden prozeßkonstante β_i -Werte angenommen. Eine weitere Bedingung in bezug auf die Flächeninhalte A_i lautet: $A(\mathbf{Ia}) \geq A(\mathbf{IIa}) + \frac{1}{2}A(\mathbf{IIc})$. Abbildung 8-6 und Tabelle [8-5] präsentieren die Fitergebnisse.

Die kurvenanalytisch erhaltene GAUSS-Funktion **II** beschreibt sehr gut den Zerfallskanal **Ib** → **IIa''**. Insgesamt sind die Fitergebnisse für Geschwindigkeiten jenseits der Maximalgeschwindigkeit des Dreikörperzerfalles **IIc** hervorragend. Die relativ geringe Abweichung des geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameters der Chlorfragmente im Grundzustand könnte als Hinweis auf die Existenz besagten Dreikörperzerfalles gewertet werden: Die Abweichung von der Meßkurve entspricht genau dem Existenzbereich des sequentiellen Dreikörperzerfalles **IIc**. Im Falle der Cl*-Fragmente wirkt sich diese Diskrepanz aufgrund eines kleineren Existenzbereiches geringer aus und geht in der Bestimmungsungenauigkeit des β -Parameters auf. Allerdings gilt es zu bedenken, daß das Zerfallsmodell auf zwei Approximationen beruht – symmetrischen GAUSS-Funktionen und prozeßkonstanten β_i -Parametern. Folglich können auch diese Näherungen für die Abweichung verantwortlich sein. Die quantitative, sicherlich geringfügige Korrektur an dem Zerfallsmodell in Form des Zerfallskanals **IIc** oder der Zurücknahme von Approximationen zu beschreiben, soll Aufgabe eines zukünftigen Folgezerfallsmodells bleiben. Einerseits muß dieses auf einem kleinen Effekt basieren, andererseits hat es den hier verwandten Fitansatz mit bereits elf Parametern um zusätzliche zu erweitern.

Des weiteren beinhalten die Anisotropieparameter Informationen in bezug auf die Symmetrien der beteiligten elektronischen Zustände, die durchlaufen werden, ehe der Zerfall einsetzt: Tabelle [8-6] faßt die theoretischen β_{th} -Parameter (6-8) für das Thiophosphorylchloridmolekül zusammen. Für den Zerfallskanal **Ia**, der durch die Anregung des SPCl₃ im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 mit einem Photon initiiert wird, sind für das Fragment Cl ein β -Parameter von $0,41 \pm 0,14$ und für das Fragment Cl* ein Wert von $0,26 \pm 0,14$ bestimmt worden. Beide Werte sind eindeutig positiv und sind ausschließlich mit einem Übergangsdipolmoment der Symmetrie e vereinbar. Dies bedeutet unter Berücksichtigung der Symmetrierauswahlregel (4-12), daß ein Übergang in einen E-Zustand stattfindet: $^1E \leftarrow \tilde{X}^1A_1$. Da die Anregungswellenlänge von 235 nm allerdings im

Überschneidungsbereich zweier Banden liegt, ist nicht sicher, in welcher Bande der zur Photodissoziation führende Übergang zu lokalisieren ist oder ob beiden Banden Übergänge in einen 1E -Zustand zuzuordnen sind.

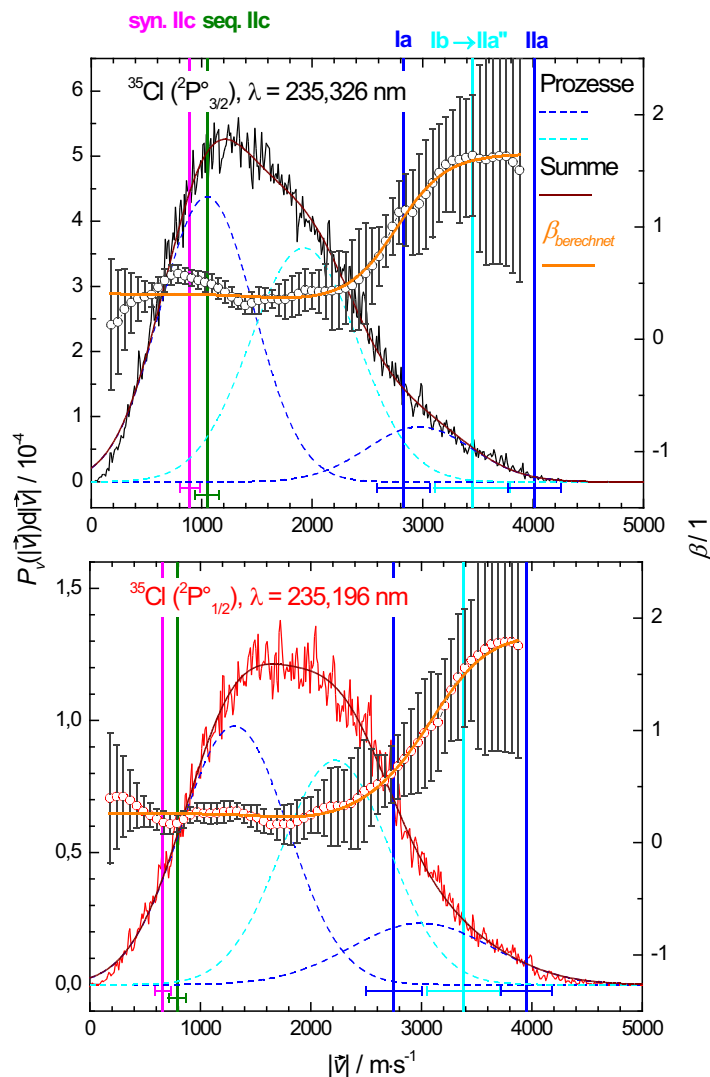


Abbildung 8-6 Kurvenanalyse der Chlorgeschnwindigkeitsverteilungen der SPCl_3 -Photolyse im Zerfallsmodell: Berücksichtigt werden die Zerfallskanäle **Ia** und **IIa**. Der vorerst nicht näher spezifizierte Prozeß **II** wird aufgrund seiner Maximalgeschwindigkeit dem Zerfallskanal **Ib** \rightarrow **IIa''** zugeordnet. Die resultierenden Fitparameter sind in Tabelle [8-5] zu finden.

Das im Zerfallskanal **IIa''** dissoziierte SPCl gehört zur Punktgruppe C_s (SCHNOECKEL und LAKENBRINK 1983, JACOX 1994). Das senkrecht zur Symmetrieebene σ_h stehende Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}(a'')$ bedingt einen theoretischen Anisotropieparameter von $\beta_{th} = -1,0$. Für das in der Symmetrieebene

liegende Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}(a_1')$ läßt sich kein theoretischer β_{th} -Wert angeben. Da der Anisotropieparameter des vorausgehenden Zerfallskanals **Ib** unbekannt ist, wird auf eine Bewertung des für die Sequenz **Ib** \rightarrow **IIa''** bestimmten Wertes verzichtet. Sowohl die Punktgruppe des im Zerfallskanal **IIa** zersetzten Intermediates SPCl_2 als auch der elektronische Zustand, aus dem heraus die den Kanal **IIa** einleitende Absorption einsetzt, sind unbekannt. Es ist allerdings ersichtlich, daß aufgrund des stark positiven β -Parameters von $1,65 \pm 0,14$ (Cl) bzw. $1,85 \pm 0,14$ (Cl*) das Übergangsdipolmoment nahezu parallel zu der brechenden P–Cl-Bindung ausgerichtet sein muß.

Tabelle [8-6] Theoretische β_{th} -Parameter (6-8) für die verschiedenen Ausrichtungen des Übergangsdipolmomentes basierend auf der Grundzustandsgeometrie des SPCl_3 -Moleküls und einer gegen Null gehenden Lebensdauer des angeregten Zustandes

Symmetrie	Ausrichtung	$\theta_{\vec{\mu}, \vec{p}} / ^\circ$	$\beta_{th} / 1$
$\vec{\mu}(a_1)$	$\vec{\mu} \parallel z$	62,6	-0,36
$\vec{\mu}(e)$	$\vec{\mu} \perp z$	27,4..96,5	1,36..-0,96

8.5 Messungen bei anderen Wellenlängen

Da die bisher verwandte Dissoziationswellenlänge genau in einem Minimum des SPCl_3 -Absorptionsspektrums zwischen zwei Banden liegt, sind weitere Einfarbenexperimente bei kürzeren und längeren Wellenlängen durchgeführt worden: 233 nm, 238 nm und 240 nm (Abbildung 8-2).

Abbildung 8-7 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen und geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter für Chlorfragmente im Grundzustand, Abbildung 8-8 diejenigen für den spin-bahn-angeregten Zustand.

Die Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen der Chlorfragmente sowohl im Grundzustand als auch im spin-bahn-angeregten Zustand zeigen im Wellenlängenbereich 233 nm bis 240 nm eine weitgehende Übereinstimmung. Die Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilungen bei 232,780 nm und 240,584 nm zu höheren Geschwindigkeiten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Raumladungseffekten (COULOMB-Explosionen) zuzuschreiben (MAUL 1995, BUSCH 2004): Ab einer gewissen Ionendichte treten Raumladungseffekte auf, so daß die Ionen eine gegenseitige Abstoßung

erfahren und sich als deren Folge ihre Geschwindigkeit erhöht. Grundlage hierfür bildet das COULOMB-Gesetz, das die Kraft \vec{F} zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 im Vakuum beschreibt:

$$\vec{F} = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \pi \varepsilon_0 r^2} \vec{r}_0 \quad (8-1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums $\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, dem Abstand r zwischen den Ladungen und dem Einheitsvektor \vec{r}_0 in Verbindungsrichtung. COULOMB-Kräfte sind additiv.

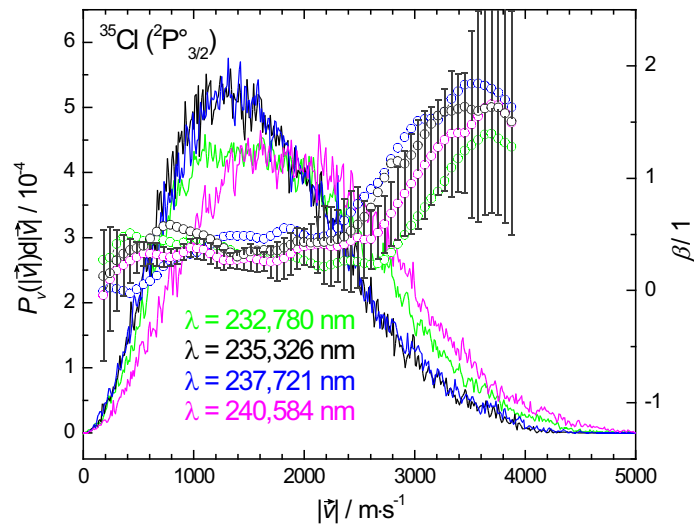


Abbildung 8-7 Geschwindigkeitsverteilungen der in der SPCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente $\text{Cl} ({}^2\text{P}^\circ_{3/2})$ bei verschiedenen Wellenlängen; der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise dargestellt; Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – sind exemplarisch für eine Meßreihe enthalten. Die Flächen der Cl-Verteilungen sind auf 1,00 normiert.

Da das Meßsignal ebenfalls bei den Wellenlängen 232,780 nm und 240,584 nm auf $1/10$ ionisiertes Chlorfragment pro Laserpuls justiert worden ist, sind die Raumladungseffekte nicht mit einer erhöhten Anzahl an Chlorionen zu begründen. Folglich müssen erhöhte Dichten anderer Ionen auftreten; hierfür kommen z. B. ionisierte Trägergasatome und Zersetzungsprodukte verdampfter Pumpenschmiermittel sowie andere, nicht-resonant ionisierte Fragmente des SPCl_3 -Moleküls in Frage. Einerseits kann eine erhöhte Laserleistung und andererseits eine höhere Konzentration der Edukte für eine verstärkte Ionenbildung verantwortlich sein. Den entscheidenden Einfluß besitzen sicherlich die unterschiedlichen Intensitäten der (2+1)-REMPI-Übergänge (CHEN et al. 1999): Die Übergänge $4p {}^2\text{S}^\circ_{1/2} \leftarrow 3p {}^2\text{P}^\circ_{3/2}$ (232,780 nm, relative Intensität: mittel) und $4p {}^4\text{P}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p {}^2\text{P}^\circ_{3/2}$ (240,584 nm, relative Intensität: mittel) sind im Vergleich z. B. zum Übergang $4p {}^2\text{D}^\circ_{3/2} \leftarrow 3p {}^2\text{P}^\circ_{3/2}$

(235,326 nm, relative Intensität: sehr stark) intensitätsärmer, so daß eine Erhöhung der Laserleistung notwendig ist, um ein brauchbares Meßsignal zu erhalten. Außerdem liegt der molare dekadische Absorptionskoeffizient des SPCl_3 für diese beiden Wellenlängen höher als für 235 nm, so daß eine größere Anzahl an Fragmenten entstehen kann. Bei der SPCl_3 -Photolyse sind, wie Kapitel 8.6 zeigen wird, im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich nicht-resonant erzeugte PS^+ -Ionen nachgewiesen worden, die somit zu den Raumladungseffekten beitragen.

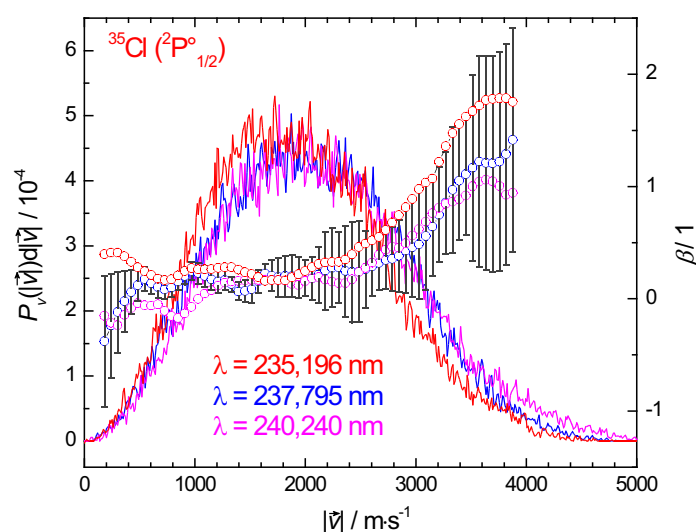


Abbildung 8-8 Geschwindigkeitsverteilungen der in der SPCl_3 -Photolyse erzeugten Chlorfragmente Cl^* ($^2\text{P}^\circ_{1/2}$) bei verschiedenen Wellenlängen; der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise dargestellt; Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – sind exemplarisch für eine Meßreihe enthalten. Die Flächen der Cl^* -Verteilungen sind auf 1,00 normiert.

Die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter sind für die Chlorfragmente sowohl im Grundzustand als auch im spin-bahn-angeregten Zustand innerhalb ihrer Bestimmungsgenauigkeit identisch.

Summa summarum läßt sich keine signifikante Änderung in der Dynamik der SPCl_3 -Photolyse für den untersuchten Wellenlängenbereich feststellen.

8.6 Nicht-resonante Messungen

Bei der Photolyse von Thiophosphorylchlorid werden PS^+ -Kationen in einem nicht-resonanten Schritt erzeugt, die anhand ihrer massenspezifischen Flugzeit identifiziert werden können. Dabei ist die Größenordnung der PS^+ -Signalintensität im Flugzeitspektrum derjenigen der ausschließlich resonant ionisierten Cl^+ -Ionen vergleichbar. Abbildung 8-9 zeigt die bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen sowie den geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter der PS^+ -Ionen. Es gilt noch zu klären, zu welchem Zeitpunkt im Zerfallsverlauf ausgehend vom SPCl_3 die Ionisation erfolgt und wie sich diese Verteilungen in das Gesamtbild der SPCl_3 -Photolyse einfügen. Man findet für die ersten Ionisationspotentiale der folgenden Spezies: $IP_v(\text{SPCl}_3) = (977 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, COX et al. (1972), $IP_v(\text{SPCl}) = 994 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, BINNEWIES et al. (1984), $IP(\text{PS}) = 870 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, DROWART et al. (1973). Somit sind diese Ionisationen bei 235 nm als Zweiphotonenprozesse möglich.

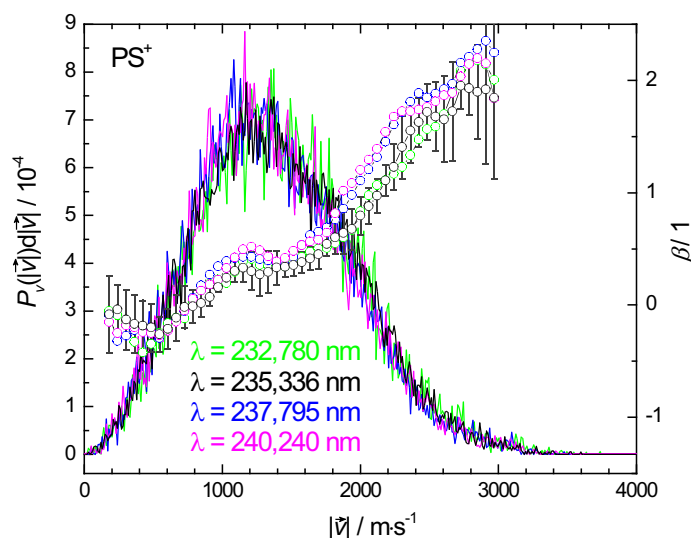


Abbildung 8-9 Geschwindigkeitsverteilungen der in der SPCl_3 -Photolyse nicht-resonant erzeugten PS^+ -Fragmente bei verschiedenen Wellenlängen; der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch die offenen Kreise dargestellt; Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – sind exemplarisch für eine Meßreihe enthalten. Die Flächen der PS^+ -Verteilungen sind auf 1,00 normiert.

Festzustellen bleibt, daß sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die Verläufe der β -Parameter für die verschiedenen Wellenlängen innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit identisch sind: Die Geschwindigkeitsverteilungen zeigen ein Maximum bei ca. $1200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und laufen zu

höheren Geschwindigkeiten in einer schwach ausgeprägten Schulter aus. Der Anisotropieparameter nimmt unterhalb von $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Werte um $-0,2$, im mittleren Geschwindigkeitsbereich bis ca. $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Werte um $0,4$ an und steigt danach bis auf $\beta = 2,0$. Dies legt nahe, daß die PS^+ -Ionen auf mindestens zwei unterschiedliche Erzeugungssequenzen zurückzuführen sind.

Mögliche Raumladeeffekte zeigen keinen Einfluß auf die PS^+ -Geschwindigkeitsverteilungen, da diese alle unter nahezu identischen Laserpulsenergien aufgenommen worden sind.

Die PS^+ -Geschwindigkeitsverteilungen bilden keinen Widerspruch zum vorgestellten Zerfallsmodell. Der einzige PS -Fragmente freisetzende Zerfallskanal **IIa''** entläßt diese mit Maximalgeschwindigkeiten von bis zu $(2280 \pm 220) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Somit kann Kanal **IIa''** Teil des zur PS^+ -Erzeugung führenden Hauptprozesses sein, zumal sowohl die Chlorfragmente als auch die in Frage kommenden PS^+ -Ionen eine relativ isotrope räumliche Verteilung aufweisen. Der geringe Anteil schnellerer PS^+ kann als Folge nicht-chloratomfreisetzender Prozesse wie z. B. Kanal **IIb** oder der Dissoziation von SPCl über einen intermediären Ionenpaarzustand $[\text{SP}^+\text{Cl}^-]$ auftreten.

8.7 Zusammenfassung

Mittels des 3D-Imagings wurden die Verteilungen der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der in der Photolyse von Phosphortrichlorid entstehenden Chlorfragmente bestimmt. Daraus konnten sowohl die eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängige Anisotropie des Zerfalls extrahiert werden, die zu folgenden Schlußfolgerungen den Zerfall betreffend führen:

- i. Das Verzweungsverhältnis zwischen den Chlorfragmenten $\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2})$ und $\text{Cl}^* (^2\text{P}_{1/2})$ beträgt $\bar{\phi} (\text{Cl}^*) = 0,22 \pm 0,03$ bei 235 nm.
- ii. Sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter weisen für die Fragmente Cl und Cl^* ähnliche Verläufe auf.
- iii. Der angeregte Zustand des Thiophosphorylchloridmoleküls, aus dem heraus die Photodissoziation $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{SPCl}_2 + \text{Cl}$ erfolgt, konnte als ^1E -Zustand identifiziert werden.
- iv. Alle Verteilungen werden ausnahmslos sehr gut mittels eines elfparametrischen Modells reproduziert.

v. Für die Thiophosphorylchloridphotolyse wurden vier Hauptprozesse identifiziert:

- Primärphotolyse:

1. der Zweikörperzerfall $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{SPCl}_2 + \text{Cl}$
2. die zyklisch konzertierte Reaktion $\text{SPCl}_3 \rightarrow \text{SPCl} + \text{Cl}_2$ mit einem Minimalanteil von 47% an der Primärphotolyse

- Sekundärphotolyse:

1. der Zweikörperzerfall $\text{SPCl} \rightarrow \text{PS} + \text{Cl}$ mit einem Gesamtanteil an den erzeugten Chlorfragmenten von 42%
2. der Zweikörperzerfall von 24% der der Primärphotolyse entstammenden SPCl_2 -Fragmente via $\text{SPCl}_2 \rightarrow \text{SPCl} + \text{Cl}$

vi. PS^+ -Ionen wurden als Reaktionsprodukte der SPCl_3 -Laserphotolyse im Wellenlängenbereich 233 nm bis 240 nm nachgewiesen. Ihre Geschwindigkeitsverteilungen und geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter deuten auf mindestens zwei unterschiedliche Erzeugungssequenzen.

9 Photodissoziation von Brommethan bei 231 nm

9.1 Motivation

In den bisherigen Kapiteln 6 bis 8 ist gezeigt worden, daß die Photolysen chlorhaltiger Moleküle durch den sowohl zustands- als auch geschwindigkeitsaufgelösten Nachweis sehr gut charakterisiert worden sind. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollen nun die erarbeiteten Meß- und Analysemethoden auf bromhaltige Moleküle erweitert werden. Hintergrund hierfür ist einerseits die Atmosphärenrelevanz von Bromradikalen, die verglichen mit Chlornradikalen Ozon mit ca. 50fach höherer Effizienz spalten (STROH und KOLLER 2004), und andererseits das wissenschaftliche Interesse in bezug auf die im Vergleich zum Chlor größere Spin-Bahn-Aufspaltung von $3685,24\text{ cm}^{-1}$, die Auswirkungen auf die Verteilungen der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren besitzt. Um die Zuverlässigkeit der Meßmethode für bromhaltige Moleküle zu testen, ist Brommethan ausgewählt worden. Die Photolyse von Brommethan in der \tilde{A} -Bande ist literaturbekannt (VEEN et al. 1985, CHANDLER et al. 1990, HESS et al. 1992, GOUGOUSI et al. 1998, UNDERWOOD und POWIS 2000) und bietet somit die beste Möglichkeit, als Ausgangspunkt für weitere Experimente mit bromhaltigen Substanzen zu dienen. Die genannten Literaturquellen befassen sich ausschließlich mit dem Zweikörperzerfall des Brommethans in Methyl- und Bromfragmente. Die von BARONAVSKI und McDONALD (1978) sowie BARONAVSKI et al. (1979) untersuchte Multiphotonen-dissoziation des Brommethans bei 193 nm weist auf weitere Photodissoziationsmöglichkeiten des Brommethans, von denen einige sequentieller Natur sind.

9.2 Das Brommethanmolekül

Das Brommethanmolekül CH_3Br ist im Grundzustand trigonal-pyramidal und gehört zur Punktgruppe C_{3v} mit der Symmetrie \tilde{X}^1A_1 . Die C–Br-Bindungslänge beträgt $(193,3 \pm 0,1)\text{ pm}$, die C–H-Bindungslänge $(108,6 \pm 0,1)\text{ pm}$ und der Bindungswinkel $\angle(\text{H–C–H})$ wird mit $111,2^\circ \pm 0,5^\circ$ angegeben (LIDE und FREDERIKSE 1997).

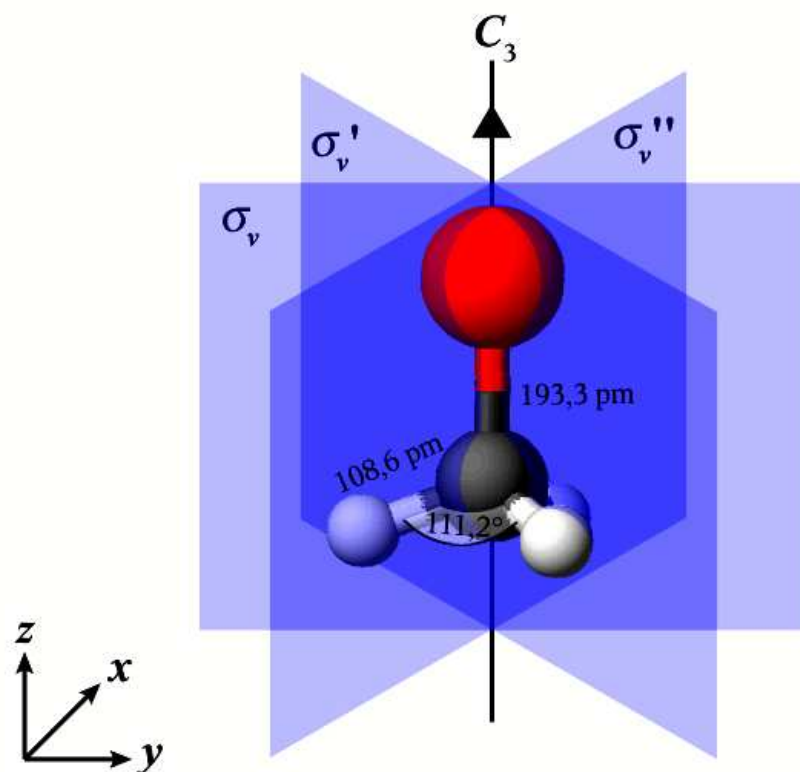


Abbildung 9-1 Geometrie des Brommethanmoleküls im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 mit seinen Symmetrieelementen

Tabelle [9-1] sind die Rotationskonstanten und Tabelle [9-2] die Eigenwerte der Normalschwingungen zu entnehmen. Die Arbeit von CHAU und KARLSSON (1977) bietet weitere Informationen zur vibronischen Wechselwirkung im Brommethanmolekül.

Tabelle [9-1] Rotationskonstanten des CH_3Br -Moleküls im Grundzustand

$B_0(\text{CH}_3^{79}\text{Br})$	$= (0,319160566 \pm 0,000000001) \text{ cm}^{-1}$	DEMAISON et al. (1977), EDWARDS und BRODERSON (1975) und GRANER (1981)
$B_0(\text{CH}_3^{81}\text{Br})$	$= (0,317947626 \pm 0,000000002) \text{ cm}^{-1}$	
A_0	$= (5,180 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$	

Tabelle [9-2] Eigenwerte ω_s der Normalschwingungen ν_s des CH₃Br-Moleküls im Grundzustand unter Angabe der Symmetrieklassen Γ_{ν_s} (GRANER 1981)

ν_s	Beschreibung	Γ_{ν_s}	$\omega_s(\text{CH}_3^{79}\text{Br})/\text{cm}^{-1}$	$\omega_s(\text{CH}_3^{81}\text{Br})/\text{cm}^{-1}$
ν_1	symmetrische CH ₃ -Valenzschwingung	a ₁	2973,184 ± 0,009	2973,183 ± 0,009
ν_2	symmetrische CH ₃ -Deformationsschwingung	a ₁	1305,91 ± 0,02	1305,91 ± 0,02
ν_3	C–Br-Valenzschwingung	a ₁	611,11 ± 0,01	609,93 ± 0,01
ν_4	entartete CH ₃ -Valenzschwingung	e	3056,404 ± 0,001	3056,400 ± 0,001
ν_5	entartete CH ₃ -Deformationsschwingung	e	1442,89 ± 0,02	1442,89 ± 0,02
ν_6	CH ₃ -Wiegenschwingung	e	954,8672 ± 0,0002	954,8044 ± 0,0002

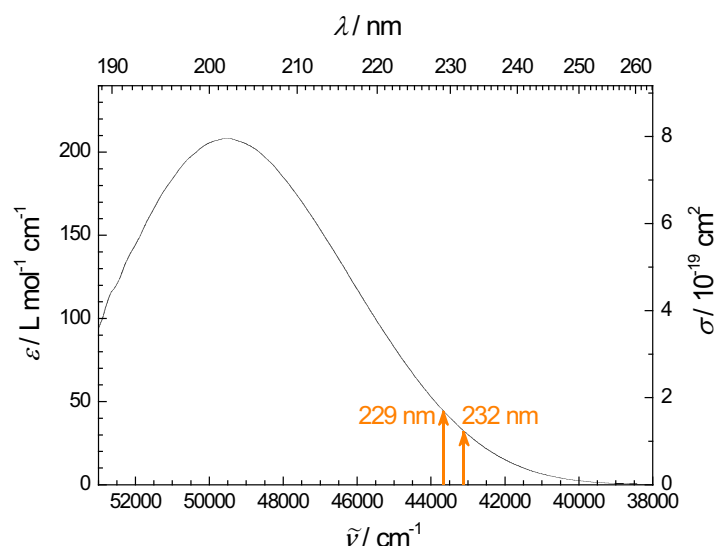


Abbildung 9-2 UV-Absorptionsspektrum von CH₃Br (gemessen bei Raumtemperatur und $p = 5,02$ mbar); die in dieser Arbeit verwandten Dissoziationswellenlängen sind durch Pfeile markiert.

Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene UV-Absorptionsspektrum des Brommethans (Abbildung 9-2) zeigt die \tilde{A} -Bande mit ihrem Maximum bei 202 nm. Der Vergleich mit dem von GILLOTAY und SIMON (1988) veröffentlichtem Spektrum (Abbildung 9-3) beweist die spektroskopische Reinheit der verwandten Untersuchungssubstanz. Durch die experimentellen und theoretischen Arbeiten von CARLSON et al. (1972), CARLSON und WHITE (1972), CONDE et al. (1977), OLNEY et al. (1997) und KIMURA et al. (2001) ist die Elektronenkonfiguration des Brommethanmoleküls im

unabhängigen Teilchenmodell wohlbekannt:

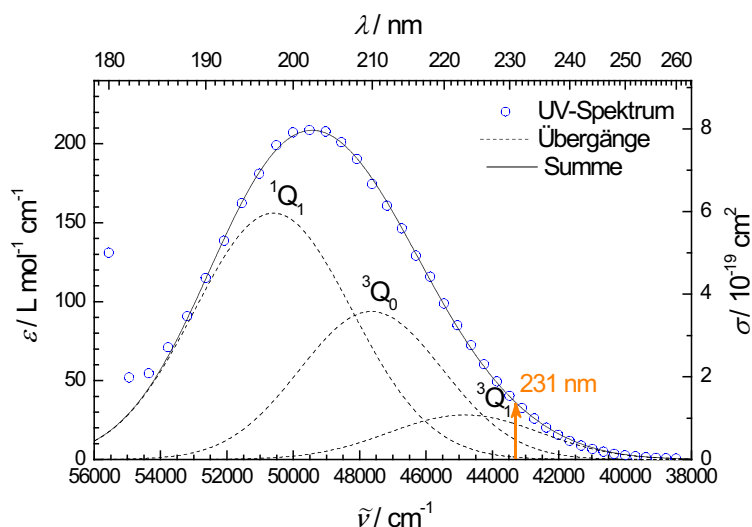
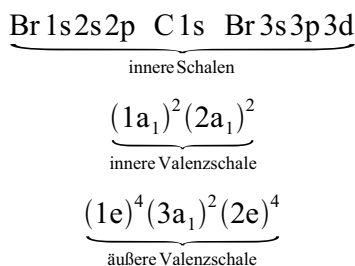


Abbildung 9-3 UV-Absorptionsspektrum von CH_3Br ($T = 295 \text{ K}$, GILLOTAY und SIMON 1988); die dargestellte \tilde{A} -Bande zerfällt nach MULLIKEN (1940, 1942) und MULLIKEN und TELLER (1942) in die drei dissoziativen Zustände ${}^3\text{Q}_1$, ${}^3\text{Q}_0$ und ${}^1\text{Q}_1$. Dabei korreliert der ${}^3\text{Q}_0$ -Zustand mit den Zerfallsprodukten $\text{CH}_3 + \text{Br}^*$, während die beiden anderen Zustände zu $\text{CH}_3 + \text{Br}$ führen (Kapitel 9.3). Die durch GAUSS-Funktionen approximierten Subspektren folgen den von GOUGOUSI et al. (1998) bestimmten partiellen Absorptionsquerschnitten. Die mittlere in dieser Arbeit verwandte Dissoziationswellenlänge ist durch einen Pfeil markiert.

Der als \tilde{A} -Bande beschriebene $\sigma^*(4a_1) \leftarrow n(2e)$ -Übergang setzt sich aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aus fünf dissoziativen Zuständen zusammen. Ausgehend vom Grundzustand $\tilde{X}^1\text{A}_1$ sind die Übergänge in die folgenden Zustände relevant: ${}^3\text{Q}_1$, ${}^3\text{Q}_0$ und ${}^1\text{Q}_1$ (MULLIKEN 1940, 1942 und MULLIKEN und TELLER 1942). Dabei ist ${}^3\text{Q}_0$ ein A_1 -Zustand, die anderen beiden sind E-Zustände.

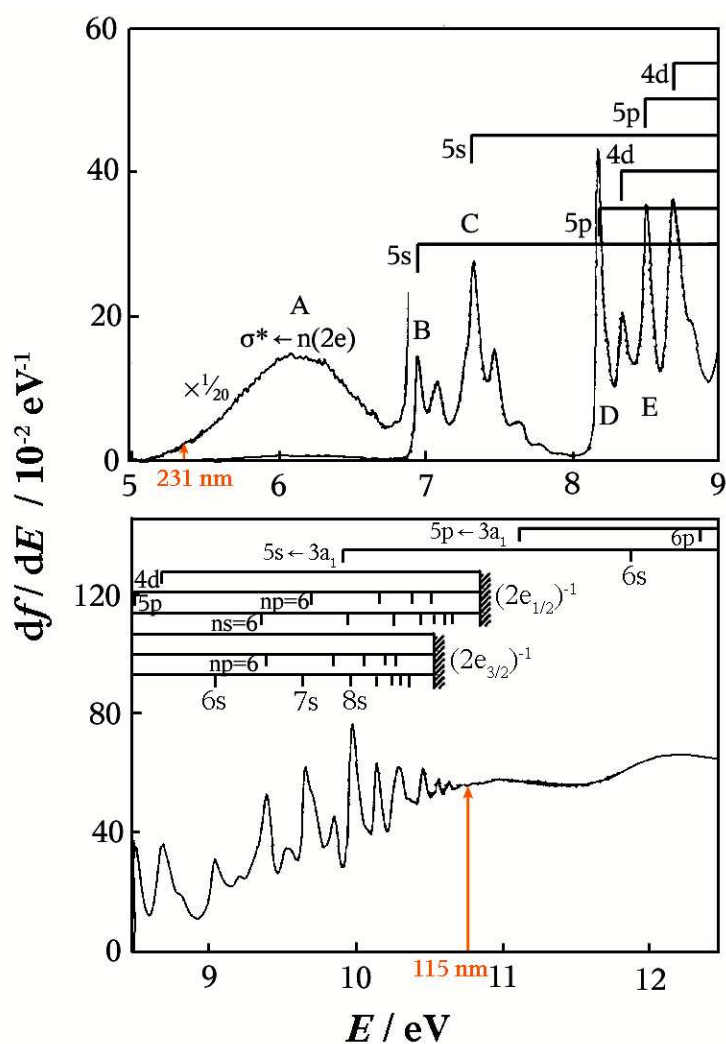


Abbildung 9-4 Photoabsorptionsspektrum von CH_3Br ; aufgetragen ist die differentielle Oszillatorstärke df/dE gegen die Photonenenergie E . Dieses mittels Dipol-(e,e)-Spektroskopie gemessene Spektrum ist dem Artikel von OLNEY et al. (1997) entnommen. Die mittlere in dieser Arbeit verwandte Dissoziationswellenlänge sowie die halbe Dissoziationswellenlänge sind durch Pfeile markiert.

9.3 Zerfallskanäle und Produkte

Bereits ein Photon der Wellenlänge 231 nm ist ausreichend, um das Brommethanmolekül zu dissoziieren. Tabelle [9-3] faßt maximal zwei Photonen dieser Wellenlänge benötigende Dissoziationsprozesse des CH_3Br zusammen.

Tabelle [9-3] Auswahl energetisch möglicher Zerfallskanäle bei Absorption von maximal zwei Photonen der Wellenlänge 231 nm mit Angabe der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ für 0 K aus den Bildungsenthalpien nach GURVICH et al. (1989), CHASE (1998) und PADDISON und TSCHUIKOW-ROUX (1998) und der minimal benötigten Anzahl $N_{min}(h\nu)$ an Lichtquanten (**I** – Primärphotolyse, **II** – Sekundärphotolyse, **a** – Zweikörperzerfall, **b** – zyklisch konzentrierte Reaktion, **c** – Dreikörperzerfall); weitere Enthalpien sind bei HERZBERG (1966), OKABE (1978), VEEN et al. (1985) MCGIVERN et al. (2000a, 2000b) und ATKINSON et al. (2004) zu finden. Eine Wellenlänge von 231 nm entspricht $518 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. 43300 cm^{-1} .

Kanal	Edukt	Produkte	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ / \text{cm}^{-1}$	$N_{min}(h\nu)$
Primärphotolyse					
Ia	CH₃Br	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{Br}$	288 ± 2	24100 ± 200	1
Ia'		$\rightarrow \text{CH}_2\text{Br} + \text{H}$	422 ± 5	35300 ± 400	1
Ib		$\rightarrow \text{CHBr} + \text{H}_2$	^a	^a	1 ^a
Ib'		$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{HBr}$	379 ± 4	31600 ± 300	1
Ic		$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{Br}$	741 ± 4	61900 ± 300	2
Ic'		$\rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{Br}$	730 ± 20	61000 ± 1700	2
Sekundärphotolyse					
IIa	CH₂Br	$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{Br}$	319 ± 4	26700 ± 300	1 ^b
IIa'	CHBr	$\rightarrow \text{CH} + \text{Br}$	^a	^a	1 ^{a, b}
IIa''	HBr	$\rightarrow \text{H} + \text{Br}$	$362,4 \pm 0,3$	30290 ± 30	1

^aDie einzelnen Reaktionsenthalpien für die Zerfallskanäle **Ib** und **IIa'** sind nicht verfügbar, sondern nur deren Summe $\Delta_r H^\circ(\text{Ib}) + \Delta_r H^\circ(\text{IIa}') = \Delta_r H^\circ(\text{Ic}') = (730 \pm 20) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es wird davon ausgegangen, daß keiner der beiden Zerfallskanäle eine $518 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ übersteigende Reaktionsenthalpie besitzt.

^bFür CHBr sind die elektronischen Zustände $\tilde{X} [\nu_2 \text{ (Deformationsschwingung) mit } \omega_2 = 1117,2 \text{ cm}^{-1}, \nu_3 \text{ (C-Br-Valenzschwingung) mit } \omega_3 = 676 \text{ cm}^{-1}, \tilde{a} \text{ (} E_{el} = 2006 \text{ cm}^{-1}, \omega_2 = 994 \text{ cm}^{-1}, \omega_2 = 733 \text{ cm}^{-1}) \text{ und } \tilde{A} \text{ (} E_{el} = 11972,43 \text{ cm}^{-1}, \omega_2 = 828,7 \text{ cm}^{-1}, \omega_2 = 783 \text{ cm}^{-1})$ bekannt. Für das CH₂Br-Radikal sind nur die Normalschwingungen des elektronischen Grundzustandes \tilde{X} tabelliert: $\omega(\text{CH}_2\text{-Scissors-Schwingung}) = 1355,7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\text{CH}_2\text{-Wiegeschwingung}) = 953 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\text{C-Br-Valenzschwingung}) = 1355,7 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega(\text{Regenschirm-Schwingung}) = 368 \text{ cm}^{-1}$, (JACOX 1994, 1998, 2003). Inwieweit die den Prozessen **Ia'** und **Ib** entstammenden bromhaltigen Fragmente Licht um 231 nm absorbieren, ist unbekannt.

Im folgenden werden die einzelnen Zerfallskanäle besprochen:

- Der Zerfallskanal **Ia** führt zur Spaltung der C–Br-Bindung und zur Bildung von Bromatomen und Methylradikalen. Dieser Zerfallskanal ist bereits Gegenstand eingehender Studien gewesen:

VEEN et al. (1985) haben mittels eines gepulsten mit einem Dissoziationslaserstrahl gekreuzten CH₃Br-Molekularstrahles, anschließender Elektronenstoßionisation und Mas-

senselektion für die Brommethanphotolyse bei 222 nm und 193 nm die Flugzeitspektren und Winkelverteilungen der Methylfragmente gemessen. Dabei sind die Verzweigungsverhältnisse

$$\phi(\text{Br}^*) = \frac{N(\text{Br}^*)}{N(\text{Br}^*) + N(\text{Br})} \quad (9-1)$$

der beiden Bromzustände $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}(\text{Br}^*)$ und $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}(\text{Br})$ (Tabelle [9-4]), die Anisotropieparameter der Methylfragmente und die Dissoziationsenergie $D_0(\text{CH}_3\text{--Br})$ bestimmt worden. Als Folge der Ähnlichkeit zur Photodissoziation von Iodmethan im ersten Kontinuum wird für Brommethan ein Potentialkurvenschema (Abbildung 9-5) aufgestellt, daß die beiden Zustände $^1\text{Q}_1(\text{E})$ und $^3\text{Q}_1(\text{E})$ mit dem Zerfall in CH_3 und $\text{Br}(^2\text{P}^{\circ}_{3/2})$ korreliert und den Zustand $^3\text{Q}_0(\text{A}_1)$ mit dem Zerfall in CH_3 und $\text{Br}^*(^2\text{P}^{\circ}_{1/2})$.

Tabelle [9-4] Verzweigungsverhältnisse $\phi(\text{Br}^*)$ der beiden Bromzustände $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}(\text{Br}^*)$ und $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}(\text{Br})$ in der Brommethanphotodissoziation aus der Literatur

λ / nm	$\phi(\text{Br}^*)$	Quelle
193	0,17	VEEN et al. (1985)
218	$0,61 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
220	$0,54 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
220,25	$0,46 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
220,50	$0,50 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
220,75	$0,48 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
221	$0,47 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
222	0,50	VEEN et al. (1985)
222	$0,40 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
223	$0,41 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
224	$0,48 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
225	$0,54 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
226	$0,50 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
230	$0,54 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
235	$0,50 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
240	$0,46 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
245	$0,46 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)

Als weitere Konsequenz dieser Ähnlichkeit nehmen VEEN et al. (1985) eine ausschließliche Anregung der ν_2 -Regenschirm-Schwingung des Methylradikals wie in der Photodissoziation von Iodmethan (HERMANN und LEONE 1982b) an (spektroskopische Konstanten von CH_3

in Tabelle [9-5]) und haben dafür die Schwingungsverteilungen berechnet, die für die Methylfragmente mit Br-Partner eine höhere interne Anregung als mit Br*-Partner aufweisen.

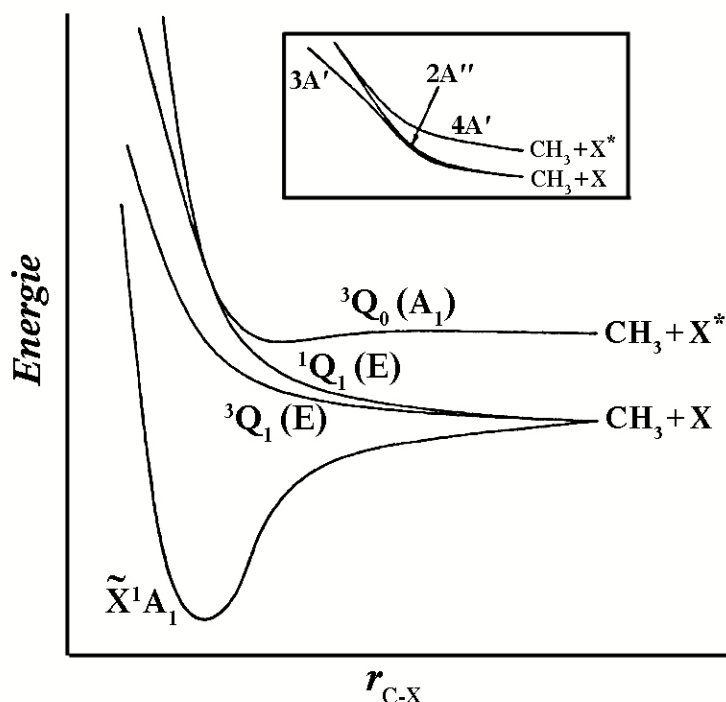


Abbildung 9-5 Schematische Darstellung der adiabatischen Potentialkurven des Grundzustandes und der angeregten Zustände im ersten Kontinuum \tilde{A} eines Halogenmethans CH_3X entlang der C–X-Bindung unter C_{3v} -Symmetrie (VEEN et al. 1985, UNDERWOOD et al. (2000)); der Kasten zeigt die Änderungen in Bezug auf eine Symmetrierniedrigung zur Punktgruppe C_s auf.

CHANDLER et al. (1990) und HESS et al. (1992) haben mittels der 2D-Photofragment-Imaging-Technik in einem Zweifarbenexperiment die Brommethanphotodissoziation im gepulsten $\text{CH}_3\text{Br}/\text{He}$ -Molekularstrahl bei 205 nm untersucht [(2+1)-REMPI-Nachweis von Br bei 250,98 nm, von Br^* bei 277,77 nm] und die Geschwindigkeitsverteilungen von Br und Br^* veröffentlicht. Für die Anisotropie der Winkelverteilungen geben sie im Falle der Br^* -Fragmente eine stark „hantelförmige“ Verteilung der Fragmente mit dem Polarisationsvektor des Dissoziationslichtes als Achse an, im Falle der Br-Fragmente eine geringer ausgeprägte „donutförmige“ Verteilung. Eine höhere interne Anregung der Methylfragmente mit Br als Partnerfragment wird aus der breiteren Br-Geschwindigkeitsverteilung als im Falle der Br^* -Bildung geschlossen.

Tabelle [9-5] Spektroskopische Konstanten des Methylradikals bis 67000 cm⁻¹ (alle aufgelisteten elektronischen Zustände gehören zur Punktgruppe D_{3h}) (HERZBERG 1966, ^aZAHEDI et al. (1994), ^bHERMANN und LEONE 1982a, ^cKAWAGUCHI (2001), ^dTAM et al. (1997), HUDGENS et al. 1983). Vorhersagen zu weiteren Zuständen sind bei LEVCHENKO und KRYLOV (2001) zu finden.

Zustand	Elektronen- konfiguration	E_{el} / cm^{-1}	Normalschwingungen ν_s	Rotations- konstanten
\tilde{D}	$\dots(e')^4 3da_1'$	66799		$B_0 \approx 10,72 \text{ cm}^{-1}$
$\tilde{C} \ ^2E''$	$\dots(e')^4 3de''$	66536	$\omega_2 \approx 1360 \text{ cm}^{-1}$	
$3p \ ^2A_2''$	$\dots(e')^4 3pa_2''$	[59972] [$\Delta E(0_0^0)$]	$\omega_1(1-0) = 2914 \text{ cm}^{-1}$ $\omega_2(1-0) = 1334 \text{ cm}^{-1}$	
$\tilde{B} \ ^2A_1'$	$\dots(e')^4 3sa_1'$	46205	$\omega_2 \approx 1360 \text{ cm}^{-1}$	
$\tilde{X} \ ^2A_2''$	$\dots(e')^4 a_2''$	0	symmetr. C–H-Valenzschwingung $\nu_1(a_1')$ ^a : $\omega_1(1-0) = 3004,43 \text{ cm}^{-1}$ Regenschirm-Schwingung $\nu_2(a_2'')$ ^b : $\omega_2(1-0) = 607 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2(2-1) = 673 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2(3-2) = 726 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2(4-3) = 771 \text{ cm}^{-1}$ C–H-Valenzschwingung $\nu_3(e')$ ^c : $\omega_3(1-0) = 3160,821 \text{ cm}^{-1}$ H–C–H-Deformationsschwingung ν_4 ^d : $\omega_4(1-0) = 1402,2 \text{ cm}^{-1}$	$B_0 \approx 9,57 \text{ cm}^{-1}$

GOUGOUSI et al. (1998) haben die Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen sowohl der Brom- als auch der Methylfragmente im Wellenlängenbereich von 251 nm bis 215 nm im gepulsten CH₃Br/He-Molekularstrahl mittels 2D-Ion-Imaging [(2+1)-REMPI-Nachweis von ⁸¹Br und ⁸¹Br* über verschiedene Zustände, nicht-resonanter MPI-Nachweis für CH₃] untersucht. Die extrahierten Anisotropieparameter präsentiert Tabelle [9-6]. Von 245 nm bis 218 nm sind die Verzweungsverhältnisse $\phi(\text{Br}^*)$ bestimmt worden (Tabelle [9-4]). Aus diesen sind partielle Absorptionsquerschnitte für den Übergang in den ³Q₀-Zustand berechnet worden, die die Grundlage für den Fit in Abbildung 9-3 bilden. GOUGOUSI et al. (1998) schlußfolgern, daß die Abweichung des Anisotropieparameters der Br-Verteilung von seinem Maximalwert auf nicht-adiabatische langreichweitige Wechselwirkung zwischen den ³Q₀(A₁)- und ¹Q₁(E)-Zuständen unter Symmetrierniedrigung durch JAHN-TELLER-Verzerrung via die $\nu_6(e)$ -Wiegenschwingung zurückzuführen sind. Unter diesen Voraussetzung sind ausgehend von einem mittleren Anisotropieparameter für die \tilde{A} -Bande von $\langle \bar{\beta}(\text{Br}^*) \rangle = 1,9 \pm 0,5$ eine obere Lebensdauer dieser Bande von $\tau = (120 \pm 40) \text{ fs}$ erhalten worden. Für $\langle \bar{\beta}(\text{Br}) \rangle$ wird ein Wert von $-0,95 \pm 0,5$ abge-

schätzt. Außerdem haben GOUGOUSI et al. (1998) die Photodissoziation von $(\text{CH}_3\text{Br})_{N=2,3,4,\dots}$ -Clustern beobachtet: Bei der 226 nm-Photodissoziation sind Methylfragmente mit kinetischen Energien um ca. $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ detektiert worden, während die CH_3 -Fragmente aus der CH_3Br -Photodissoziation kinetische Energien von ca. $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen. Die Veröffentlichung zeigt ebenfalls Meßergebnisse für die 218 nm-Photodissoziation, die mit Clusterbildung begründet werden.

Tabelle [9-6] Mittlere Anisotropieparameter $\bar{\beta}$ der Bromfragmentverteilungen

λ / nm	$\bar{\beta}(\text{Br})$	$\bar{\beta}(\text{Br}^*)$	Quelle
205	$\approx -1\dots 0$	$\approx 1\dots 2$	Hess et al. (1992)
215,00	$-0,11 \pm 0,02$	$1,86 \pm 0,15$	GOUGOUSI et al. (1998)
220,14	$-0,49 \pm 0,04$	$1,91 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
229,22	$0,39 \pm 0,02$	$1,94 \pm 0,05$	GOUGOUSI et al. (1998)
229,22	$0,38 \pm 0,10$	–	diese Arbeit
231,98	–	$1,55 \pm 0,10$	diese Arbeit
243,52	–	$1,4 \pm 0,2$	UNDERWOOD und POWIS (2000)
250,43	$0,0 \pm 0,2$	–	UNDERWOOD und POWIS (2000)
250,98	$0,19 \pm 0,02$	–	GOUGOUSI et al. (1998)
250,98	$0,0 \pm 0,2$	–	UNDERWOOD und POWIS (2000)
251,00	–	$1,3 \pm 0,08$	UNDERWOOD und POWIS (2000) ^a
264,24	$0,0 \pm 0,2$	–	UNDERWOOD und POWIS (2000)
264,85	$0,0 \pm 0,2$	–	UNDERWOOD und POWIS (2000)
264,95	–	$1,2 \pm 0,2$	UNDERWOOD und POWIS (2000)
266,65	$0,0 \pm 0,2$	–	UNDERWOOD und POWIS (2000)
266,71	–	$1,3 \pm 0,1$	UNDERWOOD und POWIS (2000)
277,74	–	$1,2 \pm 0,2$	UNDERWOOD und POWIS (2000)

^a Diese Autoren haben ebenfalls bei 251 nm für die Methylfragmente im Schwingungsgrundzustand mittlere Anisotropieparameter bestimmt: $\bar{\beta} [\text{CH}_3(\text{Br})] = 0,08 \pm 0,09$ sowie $\bar{\beta} [\text{CH}_3(\text{Br}^*)] = 1,88 \pm 0,04$.

UNDERWOOD und POWIS (2000) haben in Ein- und Zweifarben-REMPI/TOF-Experimenten die Photodissoziationsdynamik von CH_3Br im Bulk bei Wellenlängen von 280 nm bis 240 nm anhand der Brom- und Methylfragmente untersucht. Für die vermessenen Wellenlängen werden die wahrscheinlichsten kinetischen Gesamtenergien angegeben, die für die Br^* -Fragmente innerhalb des angegebenen Fehlerbereiches mit den um die interne Energie

$E_{int}(\text{Br}^*)$ verringerten Überschußenergien $E_{üB}$, d. h. den maximalen kinetischen Energien, identisch sind. Aus dem schwingungsaufgelösten CH_3 -Nachweis wird eine Rotationsanregung von bis zu ca. 1000 cm^{-1} abgeleitet. Die ermittelten Anisotropieparameter sind für die spin-bahn-angeregten Br^* deutlich positiv, während für Br ein vollständig isotropes Verhalten bescheinigt wird (Tabelle [9-6]). Für den Br -Zerfallskanal werden 111 fs als ungefähre Lebensdauer des angeregten Brommethans angegeben, für den Br^* -Kanal 188 fs. Diese Autoren bekräftigen den starken Einfluß nicht-adiabatischer langreichweitiger Wechselwirkungen zwischen Spin-Bahn-Zuständen des angeregten Brommethans.

Summa summarum verläuft Kanal **Ia** über die drei angeregten Zustände $^3\text{Q}_1(\text{E})$, $^3\text{Q}_0(\text{A}_1)$ und $^1\text{Q}_1(\text{E})$ des CH_3Br , wobei die Potentialkurve des Zustandes $^3\text{Q}_0$ in den Produkten $\text{CH}_3 + \text{Br}^*$ mündet, während die beiden anderen angeregten Zustände neben Methylradikalen zu Bromfragmenten im Grundzustand führen. Dabei erfordert die Anregung in den $^3\text{Q}_0$ -Zustand ein zur Molekülachse paralleles Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}(a_1)$ mit einem maximal zu erwartenden Anisotropieparameter (6-8) $\beta_{th} = 2$; die beiden anderen Zustände bedürfen eines senkrechten Übergangsdipolmomentes $\vec{\mu}(e)$ mit $\beta_{th} = -1$. Die Maximalwerte der Anisotropieparameter werden durch zwei Mechanismen verringert: erstens durch die Lebensdauer des angeregten Brommethans gemäß Gleichung (3-8), zweitens durch auf Symmetrierniedrigung zurückgeführtes nicht-adiabatisches "curve crossing" der Potentialkurven, das in bezug auf die $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$ -Fragmente den größeren Beitrag beisteuert. Die Lebensdauer der $\tilde{\text{A}}$ -Bande wird als kurz angegeben, beziffert im 100 fs-Bereich.

- Über einen Zerfall des Brommethans in die Fragmente H , CH_2 und Br ist nichts bekannt. Der Kanal **Ic** steht für den zu diesen Produkten führenden zwei Photonen benötigten Dreikörperzerfall, die Sequenzen **Ia'** \rightarrow **IIa** und **Ib'** \rightarrow **IIa''** für die für den Bromnachweis relevanten Abfolgen aus zwei Einphotonenprozessen. Eine aus Kanal **Ia** und anschließender Wasserstoffabspaltung vom Methylfragment bestehende Sequenz ist in dem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment nicht vom sekundärphotolysefreien Zerfallskanal **Ia** zu unterscheiden. Für das homologe Chlormethan berichten SHOLD und REBBERT (1978) von Photodissoziationen mit den Produkten $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}$ (analog zu **Ia'**) und $\text{CH}_2 + \text{HCl}$ (analog zu **Ib'**) bei 147,0 nm und 123,6 nm. Für die Photodissoziation der Chlormethane $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1 - 3$) bei 121,6 nm haben BROWNSWORD et al. (1997b) einen direkten Bindungsbruch der C–H-Bindung nachgewiesen. Ein Bruch der C–H-Bindung ist ebenfalls in der Photodissoziation von CHF_2Cl bei 193 nm (MELCHIOR et al. 1996) und bei 121,6 nm

(BROWNSWORD et al. 1997a) festgestellt worden. Von einer Dreizentreneliminierung von HCl aus dem Halogenwasserstoff CF_3CClFH berichten YOKOYAMA und TAKAYANAGI (1999). Ob und unter welchen Bedingungen Zerfallskanal **IIa** abläuft, ist unbekannt, da für das Intermediat CH_2Br keine spektroskopischen Informationen für Zustände ab etwa 43000 cm^{-1} verfügbar sind. Der Zerfallskanal **IIa''** ist wohlbekannt (z. B. MULLIKEN 1940, OKABE 1978, XU et al. 1988, MATSUMI et al. 1992, BAUMFALK et al. 1999 und TOOMES et al. 2004): Bromwasserstoffmoleküle im Grundzustand $X^1\Sigma^+$ werden mit Photonen unterhalb von ca. 250 nm ($\lambda_{\text{max}} = 177\text{ nm}$) infolge eines $\sigma^* \leftarrow 3p$ -Übergangs in den $^1\Pi_1$ -Zustand und die $^3\Pi_\Omega$ -Zustände angeregt, aus denen heraus sie in Bromatome und Wasserstoffatome dissoziieren (Verzweigungsverhältnis $\phi(\text{Br}^*, 243\text{ nm}) = 0,11$). Anzumerken bleibt, falls ein Zerfall in die Fragmente H, CH_2 und Br stattfindet, daß der Zweiphotonenkanal **Ic** eine geringere Wahrscheinlichkeit als die Einphotonenkanäle aufweist, zumal – wie oben berichtet – die Lebensdauer angeregter $\text{CH}_3\text{Br}(\tilde{\text{A}})$ kurz ist (vgl. Kapitel 6.6). Aufgrund der spektroskopischen Daten (Abbildung 9-4) kann er jedoch nicht ausgeschlossen werden.

- BARONAVSKI und McDONALD (1978) sowie BARONAVSKI et al. (1979) berichten von der Multiphotonendissoziation von CH_3Br bei 193 nm. Dabei haben sie CH-Fragmente, die als Produkte der Zerfallskanäle **Ic'** und **Ib** \rightarrow **IIa'** auftreten, detektiert. Die Autoren präferieren eine Zweistufenphotodissoziation, in der die Bromabsplattung bereits in der ersten Stufe erfolgt, ohne allerdings den C–Br-Bindungsbruch als zweite Stufe, i. e. die Zerfallssequenz **Ib** \rightarrow **IIa'**, auszuschließen. Der Dreikörperzerfall **Ic'** infolge einer sequentiellen Zweiphotonenabsorption wird aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Brommethans ausgeschlossen, so daß für die Einleitung des Dreikörperzerfalles eine simultane Absorption zweier Photonen notwendig ist, die eine geringere Wahrscheinlichkeit als die Einphotonenabsorption besitzt.

Tabelle [9-7] bietet einen Überblick über die zu erwartenden Maximalgeschwindigkeiten der den besprochenen Prozessen entstammenden Fragmente. Zur Berechnung dieser Geschwindigkeiten werden die thermodynamischen Daten der Tabelle [9-3] und die Gleichungen des zweiten Kapitels verwandt. Anhand dieser Grenzggeschwindigkeiten erfolgt eine Beurteilung der gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen der Brommethanphotolyse in Kapitel 9.4.

Tabelle [9-7] Ausgewählte Maximalgeschwindigkeiten der Fragmente aus verschiedenen Zerfallskanälen; die Partnerfragmente befinden sich in ihren Grundzuständen, und die Geschwindigkeiten beziehen sich auf die Isotope ^1H , ^{12}C und ^{79}Br und, falls nicht anders gekennzeichnet, auf die Wellenlänge 229,220 nm.

Zerfallskanal	Fragment	$N_{\text{gesamt}}(h\nu)$	$ \vec{v} _{\text{max}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Ia	$\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}^\circ)$	1	972 ± 4
	$\text{Br}^*(^2\text{P}_{1/2}^\circ)$ (231,980 nm)	1	861 ± 5
	CH_3	1	5120 ± 20
	$\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}^\circ)$	2	1747 ± 2
	$\text{Br}^*(^2\text{P}_{1/2}^\circ)$	2	1681 ± 2
	CH_3	2	9200 ± 10
Ia'	H	1	14100 ± 400
	CH_2Br	1	151 ± 4
Ic (synchron)	Br	2	310 ± 2
	Br^* (231,980 nm)	2	286 ± 2
	H	2	24500 ± 200
	CH_2	2	3090 ± 30
Ic (sequentiell)	Br	2	1106 ± 7
	Br^* (231,980 nm)	2	997 ± 7
	H	2	24500 ± 200
	CH_2	2	6070 ± 40
Ic' (synchron)	Br	2	440 ± 10
	Br^* (231,980 nm)	2	400 ± 20
	H_2	2	17500 ± 600
	CH	2	4255 ± 200
Ic' (sequentiell)	Br	2	1130 ± 40
	Br^* (231,980 nm)	2	1020 ± 30
	H_2	2	17500 ± 600
	CH	2	6400 ± 200
Ia' \rightarrow IIa	Br	1 + 1	1106 ± 7
	Br^* (231,980 nm)	1 + 1	997 ± 7
	CH_2	1 + 1	6070 ± 40
Ib \rightarrow IIa'	Br	1 + 1	$\leq 1130 \pm 40$
	Br^* (231,980 nm)	1 + 1	$\leq 1020 \pm 30$
	CH	1 + 1	$\leq 6400 \pm 200$
Ib' \rightarrow IIa''	Br	1 + 1	955 ± 6
	Br^* (231,980 nm)	1 + 1	900 ± 6
	H	1 + 1	24500 ± 200

9.4 Geschwindigkeitsverteilungen und Anisotropieparameter

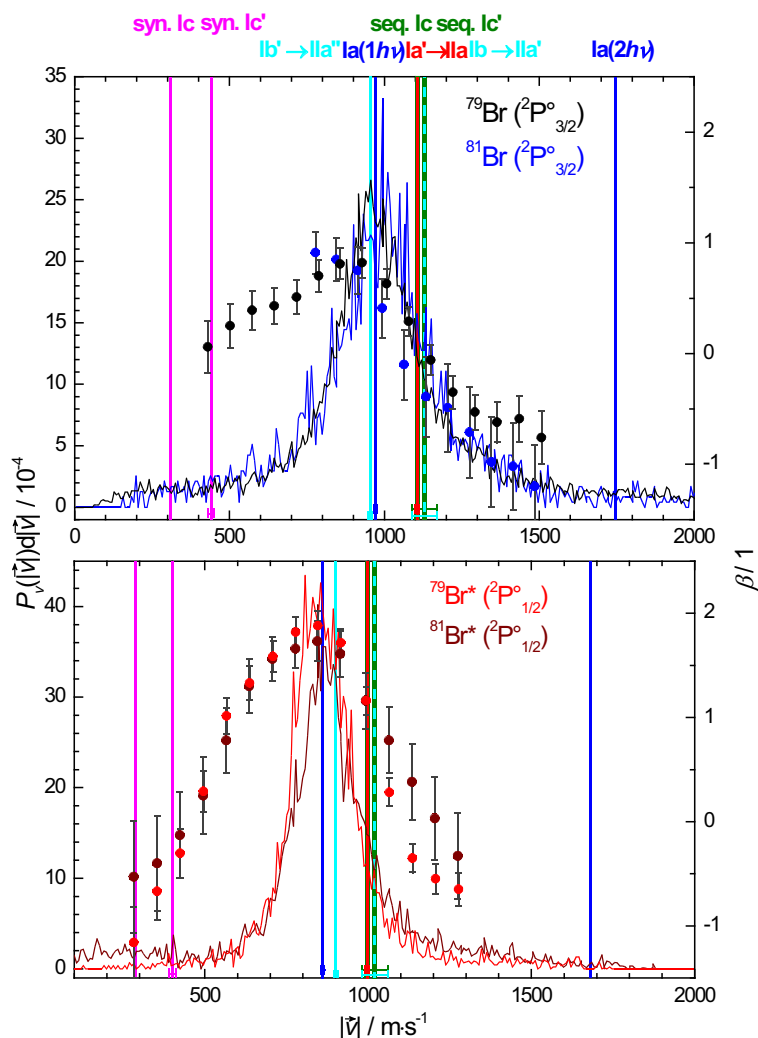


Abbildung 9-6

Geschwindigkeitsverteilungen der in der CH_3Br -Photolyse erzeugten Bromfragmente Br (oben) und Br^* (unten); der geschwindigkeitsabhängige β -Parameter wird durch Kreise mit Fehlerbalken – angegeben ist die Standardabweichung – dargestellt. Die maximal erlaubten Bromfragmentgeschwindigkeiten der in Kapitel 9.3 besprochenen Zerfallskanäle werden durch senkrechte Linien wiedergegeben. Die Flächen der Verteilungen sind auf 1,00 normiert. Da aufgrund unzureichender Separation des ^{81}Br -Isotops im Massenspektrometer nicht ganz die Hälfte des vollständigen Flugzeitprofils dieses Isotops erhalten werden konnte, sind erstens die auf ^{81}Br basierenden Ergebnisse mit einem höheren Fehler behaftet, und es ist zweitens nicht möglich, für die $^{81}\text{Br}(^2\text{P}_{3/2}^\circ)$ -Fragmente den Anisotropieparameter für geringe Fragmentgeschwindigkeiten zu bestimmen.

Abbildung 9-6 präsentiert die Geschwindigkeitsverteilungen $P_v(|\vec{v}|)$ und die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter β für die Atome ^{79}Br und ^{81}Br in den Zuständen $^2\text{P}_{3/2}^\circ(\text{Br})$ und $^2\text{P}_{1/2}^\circ(\text{Br}^*)$. Die eindimensionalen Darstellungen werden durch Integration der dreidimensionalen Daten erhalten.

Sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängigen β -Parameter für die beiden Bromisotope gleichen einander innerhalb ihrer Bestimmungsgenauigkeit. Aufgrund der geringeren Bestimmungsgenauigkeit der das ^{81}Br betreffenden Verteilungen wird im folgenden ausschließlich das ^{79}Br -Isotop diskutiert.

Die Geschwindigkeitsverteilungen von Br und Br* zeichnen sich jeweils durch ein Maximum um $970 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $850 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aus. Dabei ist die Verteilung der Bromfragmente im Grundzustand deutlich breiter: Die volle Halbwertsbreite der Grundzustandsverteilung beträgt $\Delta|\vec{v}(\text{Br})| \approx 330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, in bezug auf die Br*-Verteilung ergibt sich $\Delta|\vec{v}(\text{Br}^*)| \approx 210 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter weisen für beide Bromzustände im Bereich der Maxima der Geschwindigkeitsverteilungen ebenfalls Maximalwerte auf: $\beta_{\max}(\text{Br}) = 0,82 \pm 0,14$ und $\beta_{\max}(\text{Br}^*) = 1,88 \pm 0,14$. Zu geringeren und höheren Geschwindigkeiten fallen die Anisotropieparameter eindeutig ab und erreichen β -Werte bis zu -1.

Ein Vergleich mit Literaturangaben der Brommethanphotolyse ist in bezug auf die Breiten der Geschwindigkeitsverteilungen konsistent: Für die gleichzeitig mit Br entstandenen Methylfragmente wird eine höhere ν_2 -Schwingungsanregung als für die Partnerfragmente von Br* angegeben, die sich in einer breiteren Br-Geschwindigkeitsverteilung manifestiert (VEEN et al. 1985, HESS et al. 1992, GOUGOUSI et al. 1998, UNDERWOOD und POWIS 2000). Auch ein Vergleich der mittleren Anisotropieparameter $\bar{\beta}(\text{Br}) = 0,38 \pm 0,10$ und $\bar{\beta}(\text{Br}^*) = 1,55 \pm 0,10$ mit den Literaturwerten fügt sich nahtlos in das Gesamtbild (Tabelle [9-6]). Allerdings sind die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht mit der in sämtlichen Veröffentlichungen zur Brommethanphotolyse wiedergegebenen Prozeßanalyse vereinbar, die als Primärphotolyse ausschließlich den Zerfallskanal **Ia** mit den Produkten CH_3 und Br bzw. Br* beinhaltet. Aufgrund der Erhaltungssätze ergeben sich für die dem Zerfallskanal **Ia** als Einphotonenprozeß entstammenden Br- und Br*-Fragmente Maximalanteile von 50% an den Geschwindigkeitsverteilungen. Die anderen hypothetischen Zerfallskanäle könnten – zumindest anteilig – weitere 30% (Br) bzw. 35% (Br*) der Geschwindigkeitsverteilungen erklären. Die verbleibenden 20% (Br) bzw. 15% (Br*) sind durch eine Zweiphotonenanregung des Brommethans im Rahmen des Kanals **Ia** oder andere Multiphotonenprozesse interpretierbar.

Wie sind diese Tatsachen zu bewerten? Sowohl die bestimmten mittleren Anisotropie-

parameter als auch die Breiten der Geschwindigkeitsverteilungen deuten darauf hin, daß die durchgeführten Experimente die älteren Messungen bestätigen. Da die Arbeiten von VEEN et al. (1985) und GOUGOUSI et al. (1998) nur Informationen zu den Verteilungen der kinetischen Energien des Methylfragmentes bei anderen Wellenlängen enthalten, das ausschließlich dem Zerfallskanal **Ia** entstammen kann, ist ein direkter Vergleich schwierig. HESS et al. (1992) überschreiten im Falle der Br-Fragmente die für **Ia**($1h\nu$) zulässige Maximalgeschwindigkeit. UNDERWOOD und POWIS (2000) geben für die von ihnen ermittelten kinetischen Energieverteilungen für das Br*-Fragment als wahrscheinlichste kinetische Energie den maximal erlaubten Wert für den durch ein Photon initiierten Zerfallskanal **Ia** an, der zugleich den letzten Wert ihrer Energieverteilungen darstellt. Außerdem liegt der Auswertung dieser beiden Autoren ein geschwindigkeitsunabhängiger β -Parameter zugrunde, der zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Eine in unserer Arbeitsgruppe von TROTT-KRIEGESKORTE (2005) durchgeführte Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Br*-Fragmente an der von MAUL (1995) konzipierten Apparatur mittels Flugzeitmessungen der durch (2+1)-REMPI bei 231,980 nm nachgewiesenen Fragmente hat zu identischen Ergebnissen mit der hier vorliegenden Arbeit geführt.

Folgende Punkte gilt es zu klären:

- Die Geschwindigkeitsverteilungen oberhalb von $1130 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $1020 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bedürfen einer Erklärung, da ein durch sequentielle bzw. simultane Absorption von zwei Photonen (Abbildung 9-4) eingeleiteter Zerfallskanal eine vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit besitzt, zumal die Lebensdauer des Brommethans in den zur $\tilde{\text{A}}$ -Bande gehörenden Zuständen sehr kurz ist. Somit ist eine Erklärung mit dem Zerfallskanal **Ia**($2h\nu$) unbefriedigend.
- Alle Zerfallskanäle außer **Ia** sind bisher hypothetisch, so daß die Proklamation eines dieser Kanäle aufgrund der Geschwindigkeitsverteilungen gewagt ist, zumal immer zwei der ausgewählten Kanäle ähnliche Maximalgeschwindigkeiten aufweisen. Die synchronen Dreikörperzerfälle **Ic** und **Ic'** können allerdings ausgeschlossen werden. Die sequentiellen Dreikörperzerfälle **Ic** und **Ic'** besitzen aufgrund der notwendigen Zweiphotonenabsorptionen nur eine untergeordnete Wahrscheinlichkeit.
- Inwieweit können andere, bisher nicht näher betrachtete Effekte die Geschwindigkeitsverteilungen derart beeinflussen, daß schnelle Bromatome erhalten werden?

Dies bedeutet für die Zukunft, daß weitere Experimente durchgeführt werden müssen, damit diese ersten auf 3D-Imaging basierenden Erkenntnisse in bezug auf die Bromfragmentverteilungen gesichert bzw. gegebenenfalls modifiziert werden:

- Durch fragmentspezifischen Nachweis prozeßspezifischer Fragmente wie CH_2Br , CHBr , CH_2 , CH , H , H_2 und HBr müssen neben dem Zerfallskanal **Ia** mögliche zu Bromatomen führende Prozesse bestätigt oder ausgeschlossen werden.
- Durch Variation der Laserpulsenergie gilt es sicherzustellen, daß fragmentgeschwindigkeitserhöhende Raumladungseffekte (MAUL 1995) keinen Anteil an den Geschwindigkeitsverteilungen besitzen.
- Durch Variation der Probentemperatur – z. B. Vergleich Molekularstrahl- und Bulkmesung – soll eine eventuelle Bildung von Assoziaten untersucht werden. Die hohen Fragmentgeschwindigkeiten dieser Arbeit könnten durch eine Bildung von Brommethan-dimeren begründet werden, die ein Verbleiben des undissoziierten CH_3Br am Methylfragment beinhaltet. Man erhält in diesem Fall die folgenden Maximalgeschwindigkeiten:
 $|\vec{v}(\text{Br})|_{\text{max}} = 1850 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $|\vec{v}(\text{Br}^*)|_{\text{max}} = 1640 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und
 $|\vec{v}(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3\text{Br})|_{\text{max}} = 1340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dabei sollte gleichzeitig die Clusterhypothese von GOUGOUSI et al. (1998) überprüft werden, die eine ausschließlich für die Methylfragmente relevante Clusterbildung zeigen, während keine korrelierenden Bromfragmente präsentiert werden.

9.5 Zusammenfassung

Mittels des 3D-Imagings wurden die Verteilungen der dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der in der Photolyse von Brommethan entstehenden Bromfragmente der beiden natürlich vorkommenden Isotope bestimmt. Daraus konnten sowohl die eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängige Anisotropie des Zerfalls extrahiert werden, die zu folgenden Schlußfolgerungen den Zerfall betreffend führen:

- i. Die Geschwindigkeitsverteilungen besitzen jeweils ein Maximum. Die vollen Halbwertsbreiten der Bromfragmentverteilungen im Grundzustand sind etwa 60% breiter als diejenigen der Br^{*}-Fragmente.
- ii. Der Anisotropieparameter besitzt eine ausgeprägte Geschwindigkeitsabhängigkeit. Die Maxima der β -Parameterverläufe korrelieren mit denjenigen der Geschwindigkeitsverteilungen. Es sind mittlere Werte von $\bar{\beta}(\text{Br}) = 0,38 \pm 0,10$ bei 229,220 nm und $\bar{\beta}(\text{Br}^*) = 1,55 \pm 0,10$ bei 231,980 nm bestimmt worden.
- iii. Die durchgeführten Messungen bestätigen frühere Messungen und zeigen damit die Eignung der eingesetzten Methode für die Erforschung von Photodissoziationsprozessen bromhaltiger Verbindungen.
- iv. Die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen deuten auf zusätzlich ablaufende, Bromatome freisetzende Prozesse neben dem primären Zweikörperzerfall mit Bromatomen und Methylradikalen als Produkten, die zu einer Vertiefung des Verständnisses der ablaufenden Prozesse führen.

10 Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Mittels des 3D-Imagings sind die dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren zustandsspezifisch nachgewiesener Fragmente aus Photodissoziationen ermittelt worden. Durch Integration sind aus den Geschwindigkeitsvektoren sowohl die Geschwindigkeitsverteilungen als auch die geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter bestimmt worden.

Mit den Molekülen SCl_2 , PCl_3 und SPCl_3 sind derartige ausgewählt worden, bei denen die gewählten Einphotonenenergien um 43000 cm^{-1} nicht ausreichen, um einen Dreikörperzerfall zu initiieren. Als Primärprozeß tritt bei allen Photolysen der die schwächste Bindung aufbrechende Zweikörperzerfall auf. Im Falle des SPCl_3 konnte indirekt die Abspaltung eines Chlormoleküls in einer zyklisch konzertierten Reaktion als primärer Parallelprozeß identifiziert werden. Gemeinsam ist sämtlichen untersuchten Photolysen ebenfalls, daß zumindest eine Sekundärphotolyse und im Falle des PCl_3 eine Tertiärphotolyse stattfindet. Dies hängt natürlich von den spezifischen energetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Intermediate ab, über die größtenteils nur lückenhafte Informationen verfügbar sind.

Für die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen und geschwindigkeitsabhängigen Anisotropieparameter konnten Zerfallsmodelle aufgestellt werden, die sowohl die Anteile der Teilprozesse an der Gesamtphotolyse, deren Energetik als auch die Anisotropie der Einzelprozesse mathematisch beschreiben. Somit wurde für die SCl_2 -Photolyse die primäre Chloratomabspaltung mit einem Mindestanteil von 70% als dominierender Prozeß identifiziert, während für die Moleküle PCl_3 und SPCl_3 die Bedeutung der Sekundärphotolyse zunimmt, so daß weit über die Hälfte der nachgewiesenen Chlorfragmente Folgephotolysen von im Rahmen der Primärphotolysen erzeugten molekularen Fragmenten entstammen.

Aufgrund der räumlichen Verteilungen der Intermediate konnten für die Moleküle SCl_2 , PCl_3 und SPCl_3 die Lagen der Übergangsdipolmomente der Anregungsprozesse, die zu den primären Zweikörperzerfällen unter Chloratomabspaltung führen, im dreidimensionalen Raum identifiziert werden: Im Falle des SCl_2 -Moleküls steht das Übergangsdipolmoment senkrecht auf der Molekülebene; für die beiden anderen Moleküle ergeben sich 60° (PCl_3) bzw. 48° (SPCl_3) als Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Geschwindigkeitsvektor des austretenden Chlorfragmentes. Auf dieser Basis konnten für die Moleküle SCl_2 und SPCl_3 eindeutig die Symmetrien der Hyperpotentialflächen ermittelt werden, auf denen sich die Zerfallssysteme bewegen: SCl_2 zerfällt aus dem äußerst kurzlebigen $\tilde{\text{C}}\ ^1\text{B}_1$ -Zustand heraus und SPCl_3 aus einem ^1E -Zustand heraus.

Für die chlorhaltigen Moleküle sind nicht-statistische Verzweungsverhältnisse $\bar{\phi}(\text{Cl}^*)$ zwischen den beiden Zuständen $^2\text{P}^{\circ}_{3/2}$ und $^2\text{P}^{\circ}_{1/2}$ der Chlorfragmente erhalten worden, die von 0,22 (SPCl_3) über 0,38 (SCl_2) bis zu 0,53 (PCl_3) variieren. Die geschwindigkeitsabhängigen Verzweungsverhältnisse $\phi(\text{Cl}^*)$ zeigen im Falle von SCl_2 und SPCl_3 einen linearen Anstieg mit zunehmender Geschwindigkeit, während für PCl_3 keine signifikante Geschwindigkeitsabhängigkeit vorliegt. Da bei verschiedenen Geschwindigkeiten unterschiedliche Zerfallsprozesse dominieren, liegt also eine direkte, reaktionsmechanismusspezifische Verknüpfung zu den Bildungswahrscheinlichkeiten der Spin-Bahn-Zustände der Chlorfragmente vor. Das theoretische Verständnis befindet sich allerdings noch im Aufbau. Es sind jedoch beispielsweise für das Thiophosgenmolekül aus dem geschwindigkeitsabhängigen Verzweungsverhältnis neue Erkenntnisse über die Reaktionsdynamik gewonnen worden (SCHÄFER et al. 2004), so daß die in dieser Arbeit publizierten Ergebnisse als Ausgangspunkt für ein tiefergehendes Verständnis genutzt werden können.

Die bisherigen Ergebnisse, die einen Eindruck von der Vielfalt möglicher Photolyseprozesse vermitteln, haben bewiesen, daß das 3D-Imaging eine leistungsstarke, flexible Methode zur Untersuchung von Photodissoziationsprozessen darstellt. Daher soll in der Zukunft diese Methode weiter ausgebaut werden. Beispielsweise ist eine Erweiterung des Fragmentnachweises auf andere atomare und auch molekulare Fragmente sinnvoll. Einen ersten Schritt in diese Richtung beinhaltet die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung der CH_3Br -Photolyse. Für dieses Molekül konnten bereits literaturbekannte Erkenntnisse wie die mittleren Anisotropieparameter $\bar{\beta}[\text{Br}(^2\text{P}^{\circ}_{3/2})] = 0,38$ bei 229,220 nm und $\bar{\beta}[\text{Br}^*(^2\text{P}^{\circ}_{1/2})] = 1,55$ bei 231,980 nm bestätigt und um die Geschwindigkeitsabhängigkeit dieses Parameters vervollständigt werden. Neben diesem weiteren Beweis der Zuverlässigkeit des 3D-Imagings sind außerdem neue Erkenntnisse über die Gesamtdynamik der CH_3Br -Photolyse erhalten worden, die nicht allein als durch ein Photon initiierte Dissoziation in je ein Brom- und ein Methylfragment beschrieben werden kann: Vielmehr spielen Photolysen, in deren Verlauf mindestens zwei Photonen absorbiert werden, eine bedeutende Rolle.

Weitere zukünftige und lohnende Ziele des 3D-Imagings werden die Untersuchung der Orientierung und des Alignments von Photofragmenten und das Studium bimolekularer Elementarreaktionen von Reaktanten in definierten Quantenzuständen sein. Beide Weiterentwicklungen bedingen eine Erweiterung des Experimentalaufbaus besonders in bezug auf das optische System, so daß Zweifarbenexperimente mit linear und zirkular polarisiertem Licht möglich werden. Des weiteren besteht die Notwendigkeit, der Auswertungssoftware Prozeduren zur Analyse nicht-zylindersymmetrischer Prozesse hinzuzufügen.

Anhang A – Ausgewählte Charaktertafeln

Alle Charaktertafeln sind HARRIS und BERTOLUCCI (1989) entnommen worden.

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, xy, x^2, y^2, z^2	R_z
A''	1	-1	z, xz, yz	R_x, R_y

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2-y^2)(xz, yz)$ (R_x, R_y)

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	-1	R_z
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	0	(xy, x^2-y^2)
...

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2-y^2)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(xz, yz) (R_x, R_y)

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty \sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	z^2, x^2+y^2
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	z
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	R_z
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz) (R_x, R_y)
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0	(xy, x^2-y^2)
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0	
...	

Anhang B – Turbo-Pascal-Programme

Im folgenden sind die für diese Arbeit erstellten Programme abgedruckt. Sie sind mit Turbo Pascal 5.5 entwickelt worden.

B.1 Numerisches Verfahren zur Ermittlung der Verteilungen der kinetischen Fragmentenergie aus der SCl-Photolyse in der SCl₂-Molekülebene

```

PROGRAM BerechnungSekundaerphotolyseSCl2_2D;
{$N+}
USES CRT,DOS;

TYPE
  str100 = STRING[100];

CONST
  EkinEnde      = 1500;
  TeilIntervallTeiler = 20;

CONST
  NA      : DOUBLE = 6.02205E23;
  mu      : DOUBLE = 1.66056E-27;
  mCl     : DOUBLE = 35;
  mS      : DOUBLE = 32;
  Ekinmin  : DOUBLE = 0;
  Ekinmax  : DOUBLE = 400;

VAR
  Eueb      : DOUBLE;
  EintCl,EintS,EintCl1 : DOUBLE;
  mSCl,mSCl2 : DOUBLE;
  MMSCl,MMSClStrich : DOUBLE;
  MMalpha,MMalphaStrich : DOUBLE;
  p0,p0Strich : DOUBLE;
  p1,p2      : DOUBLE;
  Datei      : TEXT;
  EintDatenEint,EintDatenP : ARRAY[1..1000] OF DOUBLE;
  EkinDatenEkin,EkinDatenP : ARRAY[1..EkinEnde] OF DOUBLE;
  TDatenEkin,TDatenP : ARRAY[1..EkinEnde] OF DOUBLE;
  i,j,k,l,m,q,r,s : WORD;
  EintEnde      : WORD;
  EkinIntervall : DOUBLE;
  EkinEinzelintegral : DOUBLE;

PROCEDURE weitereKonstanten;
BEGIN
  Eueb:=(2*508.21-530.4);
  WRITELN('Eüb = ',Eueb:1:2);
  EintCl:=0;
  EintS:=0;
  EintCl1:=0;
  WRITELN('EintCl = ',EintCl:1:2,'; EintS = ',EintS:1:2);
  WRITELN('Eint1.Cl = ',EintCl1:1:2);

```

```

WRITELN;
mSCl:=mCl+mS;
mSCl2:=2*mCl+mS;
WRITELN('mCl = ',mCl:1:1,'; mS = ',mS:1:1);
WRITELN('mSCl = ',mSCl:1:1,'; mSCl2 = ',mSCl2:1:1);
MMSCl:=(mS/mSCl)-(mCl*mCl)/(mSCl*mSCl2);
MMSClStrich:=(mCl/mSCl)-(mS*mCl)/(mSCl*mSCl2);
WRITELN('MSCl = ',MMSCl:1:6,'; MSCl" = ',MMSClStrich:1:6);
MMalpha:=2*SQRT((mCl*mS*mCl)/(mSCl*mSCl*mSCl2));
MMalphaStrich:=-MMalpha;
WRITELN('Malpha = ',MMalpha:1:6,'; Malpha" = ',MMalphaStrich:1:6);
WRITELN;
p0:=(Eueb-EintCl1)*(mCl*mCl)/(mSCl*mSCl2)-(EintCl+EintS)*(mS/mSCl);
p0Strich:=(Eueb-EintCl1)*(mS*mCl)/(MSCl*mSCl2)-(EintCl+EintS)*(mCl/mSCl);
WRITELN('p0 = ',p0:1:2,'; p0" = ',p0Strich:1:2);
p1:=Eueb-EintCl1+EintCl+EintS;
p2:=INT((EintCl+EintS)*(EintCl1-Eueb)*10000)/10000;
WRITELN('p1 = ',p1:1:2,'; p2 = ',p2:1:2);
WRITELN;
WRITELN('Ekinmin = ',Ekinmin:1:2,'; Ekinmax = ',Ekinmax:1:2);
WRITELN('Datenpunkte = ',EkinEnde);
WRITELN;
WRITELN('Weiter mit ENTER!');
READLN;
EkinIntervall:=(Ekinmax-Ekinmin)/(EkinEnde+1);
END;

FUNCTION a(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
BEGIN
  a:=((MMalpha*MMalpha*p1)+(2*MMSCl*(Ekin-p0)))/(2*((MMalpha*MMalpha)+(MMSCl*MMSCl)));
END;

FUNCTION aStrich(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
VAR
  h1,h2 : DOUBLE;
BEGIN
  h1:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich*p1)+(2*MMSClStrich*(Ekin-p0Strich)));
  h2:=(2*((MMalphaStrich*MMalphaStrich)+(MMSClStrich*MMSClStrich)));
  aStrich:=h1/h2;
END;

FUNCTION b(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
BEGIN
  b:=((MMalpha*MMalpha*p2)-((Ekin-p0)*(Ekin-p0)))/((MMalpha*MMalpha)+(MMSCl*MMSCl));
END;

FUNCTION bStrich(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
VAR
  g1,g2 : DOUBLE;
BEGIN
  g1:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich*p2)-((Ekin-p0Strich)*(Ekin-p0Strich)));
  g2:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich)+(MMSClStrich*MMSClStrich));
  bStrich:=g1/g2;
END;

PROCEDURE Dateilesen(Datname:str100);
BEGIN
  FOR i:=1 TO 1000 DO
  BEGIN
    EintDatenEint[i]:=0;
    EintDatenP[i]:=0;
  
```

```

END;
i:=0;
ASSIGN(Datei,Datname);
RESET(Datei);
WHILE NOT EOF(Datei) DO
BEGIN
    i:=i+1;
    READLN(Datei,EintDatenEint[i],EintDatenP[i]);
    EintDatenEint[i]:=EintDatenEint[i]*NA/1000;
END;
EintEnde:=i;
WRITELN;
WRITELN(EintEnde,' Datenpunkte gelesen - weiter mit ENTER!');
READLN;
CLOSE(Datei);
END;

PROCEDURE Dateischreiben(Datname:str100);
BEGIN
    {$I-}
    ASSIGN(Datei,Datname);
    RESET(Datei);
    IF IORESULT=2 THEN
    BEGIN
        REWRITE(Datei);
        FOR m:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,EkinDatenEkin[m],EkinDatenP[m]);
        CLOSE(Datei);
        WRITELN;
        WRITELN('Ekin-Verteilung gespeichert! ');
    END
    ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
    {$I+}
END;

PROCEDURE EkinCIBerechnung;
VAR
    hh1,hh2,hh3    : DOUBLE;
    TeilIntervall   : REAL;
    Dateiname       : str100;
    TIntervall      : WORD;
BEGIN
    q:=1;
    TIntervall:=1;
    TeilIntervall:=EintEnde/TeilIntervallTeiler;
    FOR k:=1 TO EkinEnde DO
    BEGIN
        TDatenEkin[k]:=Ekinmin+(k*EkinIntervall);
        EkinDatenEkin[k]:=TDatenEkin[k];
        EkinDatenP[k]:=0;
    END;
    FOR r:=1 TO EintEnde DO
    BEGIN
        EkinEinzelintegral:=0;
        FOR s:=1 TO EkinEnde DO
        BEGIN
            TDatenP[s]:=0;
            hh2:=2*a(TDatenEkin[s])*EintDatenEint[r];
            hh1:=EintDatenEint[r]*EintDatenEint[r];
            hh3:=b(TDatenEkin[s]);
            IF hh2-hh1+hh3>0 THEN
            BEGIN

```

```

        TDatenP[s]:=1/(SQRT(hh2-hh1+hh3));
        EkinEinzelintegral:=EkinEinzelintegral+TDatenP[s];
    END;
END;
IF q=TIIntervall THEN
BEGIN
    TIIntervall:=TIIntervall+ROUND(TeilIntervall);
    {$I-}
    Dateiname:="";
    STR(q:3,Dateiname);
    Dateiname:='C:\TP5\SCI2\CI'+Dateiname+'.DAT';
    ASSIGN(Datei,Dateiname);
    RESET(Datei);
    IF IORESULT=2 THEN
    BEGIN
        REWRITE(Datei);
        FOR l:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,TDatenEkin[l],TDatenP[l]);
        CLOSE(Datei);
        WRITELN;
        WRITELN('Ekin-Teil-Verteilung ',Dateiname,' gespeichert! ');
    END
    ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
    {$I+}
END;
INC(q);
FOR j:=1 TO EkinEnde DO
IF EkinEinzelintegral>0 THEN
    EkinDatenP[j]:=EkinDatenP[j]+TDatenP[j]*EintDatenP[r]/EkinEinzelintegral;
END;
END;

PROCEDURE EkinSBerechnung;
VAR
    hhh1,hhh2,hhh3      : DOUBLE;
    TeilIntervall        : REAL;
    Dateiname            : str100;
    TIIntervall          : WORD;
BEGIN
    q:=1;
    TIIntervall:=1;
    TeilIntervall:=EintEnde/TeilIntervallTeiler;
    FOR k:=1 TO EkinEnde DO
    BEGIN
        TDatenEkin[k]:=Ekinmin+(k*EkinIntervall);
        EkinDatenEkin[k]:=TDatenEkin[k];
        EkinDatenP[k]:=0;
    END;
    FOR r:=1 TO EintEnde DO
    BEGIN
        EkinEinzelintegral:=0;
        FOR s:=1 TO EkinEnde DO
        BEGIN
            TDatenP[s]:=0;
            hhh2:=2*aStich(TDatenEkin[s])*EintDatenEint[r];
            hhh1:=EintDatenEint[r]*EintDatenEint[r];
            hhh3:=bStich(TDatenEkin[s]);
            IF hhh2-hhh1+hhh3>0 THEN
            BEGIN
                TDatenP[s]:=1/(SQRT(hhh2-hhh1+hhh3));
                EkinEinzelintegral:=EkinEinzelintegral+TDatenP[s];
            END;

```

```

END;
IF q=TEIntervall THEN
BEGIN
  TIntervall:=TEIntervall+ROUND(TeilIntervall);
  {$I-}
  Dateiname:="";
  STR(q:3,Dateiname);
  Dateiname:='C:\TP5\SCI2\S'+Dateiname+'.DAT';
  ASSIGN(Datei,Dateiname);
  RESET(Datei);
  IF IORESULT=2 THEN
  BEGIN
    REWRITE(Datei);
    FOR l:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,TDatenEkin[l],TDatenP[l]);
    CLOSE(Datei);
    WRITELN;
    WRITELN('Ekin-Teil-Verteilung ',Dateiname,' gespeichert! ');
  END
  ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
  {$I+}
END;
INC(q);
FOR j:=1 TO EkinEnde DO
IF EkinEinzelintegral>0 THEN
  EkinDatenP[j]:=EkinDatenP[j]+TDatenP[j]*EintDatenP[r]/EkinEinzelintegral;
END;
END;

BEGIN
  CLRSCR;
  weitereKonstanten;
  Dateilesen('C:\TP5\SCI2\EnergiedepositionsverteilungSCI.DAT');
  EkinClBerechnung;
  Dateischreiben('C:\TP5\SCI2\kinetischeEnergieverteilungCI2D.DAT');
  EkinSBerechnung;
  Dateischreiben('C:\TP5\SCI2\kinetischeEnergieverteilungS2D.DAT');
  WRITELN;
  WRITELN('Ende mit ENTER!');
  READLN;
END.

```

B.2 Numerisches Verfahren zur Ermittlung der Verteilungen der kinetischen Fragmentenergie aus der SCI-Photolyse im dreidimensionalen Raum

```

PROGRAM BerechnungSekundaerphotolyseSCI2_3D;
{$N+}
USES CRT,DOS;

TYPE
  str100 = STRING[100];

CONST
  EkinEnde           = 1500;
  TeilIntervallTeiler = 20;
  pi_halbe           = 1.570796327;

CONST
  NA      : DOUBLE = 6.02205E23;

```

```

mu      : DOUBLE   = 1.66056E-27;
mCl     : DOUBLE   = 35;
mS      : DOUBLE   = 32;
Ekinmin : DOUBLE   = 0;
Ekinmax : DOUBLE   = 400;

VAR
Eueb    : DOUBLE;
EintCl,EintS,EintCl1 : DOUBLE;
mSCl,mSCl2 : DOUBLE;
MMSCl,MMSClStrich : DOUBLE;
MMalpha,MMalphaStrich : DOUBLE;
p0,p0Strich : DOUBLE;
p1,p2      : DOUBLE;
Datei      : TEXT;
EintDatenEint,EintDatenP : ARRAY[1..1000] OF DOUBLE;
EkinDatenEkin,EkinDatenP : ARRAY[1..EkinEnde] OF DOUBLE;
TDatenEkin,TDatenP : ARRAY[1..EkinEnde] OF DOUBLE;
i,j,k,l,m,q,r,s : WORD;
EintEnde    : WORD;
EkinIntervall : DOUBLE;
EkinEinzelintegral : DOUBLE;

PROCEDURE weitereKonstanten;
BEGIN
  Eueb:=(2*508.21-530.4);
  WRITELN('Eüb = ',Eueb:1:2);
  EintCl:=0;
  EintS:=0;
  EintCl1:=0;
  WRITELN('EintCl = ',EintCl:1:2,'; EintS = ',EintS:1:2);
  WRITELN('Eint1.Cl = ',EintCl1:1:2);
  WRITELN;
  mSCl:=mCl+mS;
  mSCl2:=2*mCl+mS;
  WRITELN('mCl = ',mCl:1:1,'; mS = ',mS:1:1);
  WRITELN('mSCl = ',mSCl:1:1,'; mSCl2 = ',mSCl2:1:1);
  MMSCl:=(mS/mSCl)-(mCl*mCl)/(mSCl*mSCl2);
  MMSClStrich:=(mCl/mSCl)-(mS*mCl)/(mSCl*mSCl2);
  WRITELN('MSCl = ',MMSCl:1:6,'; MSCl" = ',MMSClStrich:1:6);
  MMalpha:=2*SQRT((mCl*mS*mCl)/(mSCl*mSCl*mSCl2));
  MMalphaStrich:=-MMalpha;
  WRITELN('Malpha = ',MMalpha:1:6,'; Malpha" = ',MMalphaStrich:1:6);
  WRITELN;
  p0:=(Eueb-EintCl1)*(mCl*mCl)/(mSCl*mSCl2)-(EintCl+EintS)*(mS/mSCl);
  p0Strich:=(Eueb-EintCl1)*(mS*mCl)/(mSCl*mSCl2)-(EintCl+EintS)*(mCl/mSCl);
  WRITELN('p0 = ',p0:1:2,'; p0" = ',p0Strich:1:2);
  p1:=Eueb-EintCl1+EintCl+EintS;
  p2:=INT((EintCl+EintS)*(EintCl1-Eueb)*10000)/10000;
  WRITELN('p1 = ',p1:1:2,'; p2 = ',p2:1:2);
  WRITELN;
  WRITELN('Ekinmin = ',Ekinmin:1:2,'; Ekinmax = ',Ekinmax:1:2);
  WRITELN('Datenpunkte = ',EkinEnde);
  WRITELN;
  WRITELN('Weiter mit ENTER!');
  READLN;
  EkinIntervall:=(Ekinmax-Ekinmin)/(EkinEnde+1);
END;

FUNCTION arccos(x:DOUBLE):DOUBLE;
BEGIN

```



```

    IF SQR(x)=1 THEN arccos:=0
    ELSE
    IF NOT (SQR(x)>1) THEN arccos:=-ARCTAN(x/SQRT(1-(SQR(x))))+pi_halbe;
END;

FUNCTION a(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
BEGIN
    a:=((MMalpha*MMalpha*p1)+(2*MMSCI*(Ekin-p0)))/(2*((MMalpha*MMalpha)+(MMSCI*MMSCI)));
END;

FUNCTION aStrich(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
VAR
    h1,h2 : DOUBLE;
BEGIN
    h1:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich*p1)+(2*MMSCIStrich*(Ekin-p0Strich)));
    h2:=((2*((MMalphaStrich*MMalphaStrich)+(MMSCIStrich*MMSCIStrich)));
    aStrich:=h1/h2;
END;

FUNCTION b(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
BEGIN
    b:=((MMalpha*MMalpha*p2)-((Ekin-p0)*(Ekin-p0)))/((MMalpha*MMalpha)+(MMSCI*MMSCI));
END;

FUNCTION bStrich(Ekin:DOUBLE):DOUBLE;
VAR
    g1,g2 : DOUBLE;
BEGIN
    g1:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich*p2)-((Ekin-p0Strich)*(Ekin-p0Strich)));
    g2:=((MMalphaStrich*MMalphaStrich)+(MMSCIStrich*MMSCIStrich));
    bStrich:=g1/g2;
END;

PROCEDURE Dateilesen(Datname:str100);
BEGIN
    FOR i:=1 TO 1000 DO
    BEGIN
        EintDatenEint[i]:=0;
        EintDatenP[i]:=0;
    END;
    i:=0;
    ASSIGN(Datei,Datname);
    RESET(Datei);
    WHILE NOT EOF(Datei) DO
    BEGIN
        i:=i+1;
        READLN(Datei,EintDatenEint[i],EintDatenP[i]);
        EintDatenEint[i]:=EintDatenEint[i]*NA/1000;
    END;
    EintEnde:=i;
    WRITELN;
    WRITELN(EintEnde,' Datenpunkte gelesen - weiter mit ENTER!');
    READLN;
    CLOSE(Datei);
END;

PROCEDURE Dateischreiben(Datname:str100);
BEGIN
    {$I-}
    ASSIGN(Datei,Datname);
    RESET(Datei);

```

```

IF IORESULT=2 THEN
BEGIN
  REWRITE(Datei);
  FOR m:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,EkinDatenEkin[m],EkinDatenP[m]);
  CLOSE(Datei);
  WRITELN;
  WRITELN('Ekin-Verteilung gespeichert! ');
END
ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
{$I+}
END;

PROCEDURE EkinClBerechnung;
VAR
  hh1,hh2,hh3,halpha    : DOUBLE;
  hhh4,hhh5,hhh6        : DOUBLE;
  TeilIntervall         : DOUBLE;
  Dateiname             : str100;
  TIntervall            : WORD;
BEGIN
  q:=1;
  TIntervall:=1;
  TeilIntervall:=EintEnde/TeilIntervallTeiler;
  FOR k:=1 TO EkinEnde DO
  BEGIN
    TDatenEkin[k]:=Ekinmin+(k*EkinIntervall);
    EkinDatenEkin[k]:=TDatenEkin[k];
    EkinDatenP[k]:=0;
  END;
  FOR r:=1 TO EintEnde DO
  BEGIN
    EkinEinzelintegral:=0;
    FOR s:=1 TO EkinEnde DO
    BEGIN
      TDatenP[s]:=0;
      hh2:=2*a(TDatenEkin[s])*EintDatenEint[r];
      hh1:=EintDatenEint[r]*EintDatenEint[r];
      hh3:=b(TDatenEkin[s]);
      hhh4:=TDatenEkin[s]-p0-(MMSCl*EintDatenEint[r]);
      hhh5:=MMalpha*SQR(p2+p1*EintDatenEint[r]-SQR(EintDatenEint[r]));
      hhh6:=hhh4/hhh5;
      IF NOT (SQR(hhh6)>1) THEN
      BEGIN
        halpha:=SIN(arccos(hhh6));
        IF hh2-hh1+hh3>0 THEN
        BEGIN
          TDatenP[s]:=halpha/(SQR(hh2-hh1+hh3));
          EkinEinzelintegral:=EkinEinzelintegral+TDatenP[s];
        END;
      END;
    END;
  END;
  IF q=TIntervall THEN
  BEGIN
    TIntervall:=TIntervall+ROUND(TeilIntervall);
    {$I-}
    Dateiname:="";
    STR(q:3,Dateiname);
    Dateiname:='C:\TP5\SCI2\3Cl'+Dateiname+'.DAT';
    ASSIGN(Datei,Dateiname);
    RESET(Datei);
    IF IORESULT=2 THEN

```

```

    BEGIN
        REWRITE(Datei);
        FOR l:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,TDatenEkin[l],TDatenP[l]);
        CLOSE(Datei);
        WRITELN;
        WRITELN('Ekin-Teil-Verteilung ',Dateiname,' gespeichert! ');
    END
    ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
    {$I+}
END;
INC(q);
FOR j:=1 TO EkinEnde DO
    IF EkinEinzelintegral>0 THEN
        EkinDatenP[j]:=EkinDatenP[j]+TDatenP[j]*EintDatenP[r]/EkinEinzelintegral;
    END;
END;

PROCEDURE EkinSBerechnung;
VAR
    hhh1,hhh2,hhh3,hhalph          : DOUBLE;
    hhhh4,hhhh5,hhhh6              : DOUBLE;
    TeilIntervall                  : DOUBLE;
    Dateiname                      : str100;
    TIntervall                    : WORD;
BEGIN
    q:=1;
    TIntervall:=1;
    TeilIntervall:=EintEnde/TeilIntervallTeiler;
    FOR k:=1 TO EkinEnde DO
        BEGIN
            TDatenEkin[k]:=Ekinmin+(k*EkinIntervall);
            EkinDatenEkin[k]:=TDatenEkin[k];
            EkinDatenP[k]:=0;
        END;
        FOR r:=1 TO EintEnde DO
            BEGIN
                EkinEinzelintegral:=0;
                FOR s:=1 TO EkinEnde DO
                    BEGIN
                        TDatenP[s]:=0;
                        hhh2:=2*aStrich(TDatenEkin[s])*EintDatenEint[r];
                        hhh1:=EintDatenEint[r]*EintDatenEint[r];
                        hhh3:=bStrich(TDatenEkin[s]);
                        hhhh4:=TDatenEkin[s]-p0Strich-(MMSClStrich*EintDatenEint[r]);
                        hhhh5:=MMalphaStrich*SQR(p2+p1*EintDatenEint[r]-SQR(EintDatenEint[r]));
                        hhhh6:=hhhh4/hhhh5;
                        IF NOT (SQR(hhhh6)>1) THEN
                            BEGIN
                                hhalph:=SIN(arccos(hhhh6));
                                IF hhh2-hhh1+hhh3>0 THEN
                                    BEGIN
                                        TDatenP[s]:=hhalph/(SQR(hhh2-hhh1+hhh3));
                                        EkinEinzelintegral:=EkinEinzelintegral+TDatenP[s];
                                    END;
                                END;
                            END;
                        END;
                    END;
                END;
            END;
            IF q=TIntervall THEN
                BEGIN
                    TIntervall:=TIntervall+ROUND(TeilIntervall);
                    {$I-}
                    Dateiname:="";

```

```

    STR(q;3,Dateiname);
    Dateiname:='C:\TP5\SCI2\3S'+Dateiname+'.DAT';
    ASSIGN(Datei,Dateiname);
    RESET(Datei);
    IF IORESULT=2 THEN
    BEGIN
        REWRITE(Datei);
        FOR l:= 1 TO EkinEnde DO WRITELN(Datei,TDatenEkin[l],TDatenP[l]);
        CLOSE(Datei);
        WRITELN;
        WRITELN('Ekin-Teil-Verteilung ',Dateiname,' gespeichert! ');
    END
    ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!');
    {$I+}
END;
INC(q);
FOR j:=1 TO EkinEnde DO
    IF EkinEinzelintegral>0 THEN
        EkinDatenP[j]:=EkinDatenP[j]+TDatenP[j]*EintDatenP[r]/EkinEinzelintegral;
    END;
END;

BEGIN
    CLRSCR;
    weitereKonstanten;
    Dateilesen('C:\TP5\SCI2\EnergiedepositionsverteilungSCI.DAT');
    EkinClBerechnung;
    Dateischreiben('C:\TP5\SCI2\kinetischeEnergieverteilungCI3D.DAT');
    EkinSBerechnung;
    Dateischreiben('C:\TP5\SCI2\kinetischeEnergieverteilungS3D.DAT');
    WRITELN;
    WRITELN('Ende mit ENTER!');
    READLN;
END.

```

B.3 Numerisches Verfahren zur Faltung einer beliebigen Verteilung mit einer GAUSS-Funktion

```

PROGRAM Falten;
{$N+}
USES CRT,DOS;

TYPE
    str100 = STRING[100];

VAR
    Datei           : TEXT;
    FaltBreite       : REAL;
    vDatenv,vDatenP : ARRAY[1..1500] OF REAL;
    FaltDatenP,vDatenPneu : ARRAY[1..1500] OF REAL;
    i,j,k,l,m,n,o    : WORD;
    vEnde            : WORD;

PROCEDURE Dateilesen(Datname:str100);
BEGIN
    FOR i:=1 TO 1500 DO
        BEGIN

```

```

        vDatenv[i]:=0;
        vDatenP[i]:=0;
    END;
    i:=0;
    ASSIGN(Datei,Datname);
    RESET(Datei);
    WHILE NOT EOF(Datei) DO
    BEGIN
        INC(i);
        READLN(Datei,vDatenv[i],vDatenP[i]);
    END;
    vEnde:=i;
    WRITELN(vEnde,' Datenpunkte gelesen, weiter mit ENTER!');
    READLN;
    CLOSE(Datei);
END;

PROCEDURE Faltung;
BEGIN
    FaltBreite:=195.346;
    FOR j:=1 TO 1500 DO vDatenPneu[j]:=0;
    FOR k:=1 TO vEnde DO
    BEGIN
        FOR l:=1 TO 1500 DO FaltDatenP[l]:=0;
        FOR m:=1 TO 1500 DO
        BEGIN
            FaltDatenP[m]:=vDatenP[k]*EXP((-0.5)*SQR((vDatenv[m]-vDatenv[k])/FaltBreite));
        END;
        FOR o:=1 TO 1500 DO
            vDatenPneu[o]:=vDatenPneu[o]+FaltDatenP[o];
        END;
    END;
END;

PROCEDURE Dateischreiben(Datname:str100);
BEGIN
    {$I-}
    ASSIGN(Datei,Datname);
    RESET(Datei);
    IF IORESULT=2 THEN
    BEGIN
        REWRITE(Datei);
        FOR n:=1 TO 1500 DO WRITELN(Datei,vDatenv[n],vDatenPneu[n]);
        CLOSE(Datei);
        WRITELN;
        WRITELN('gefaltete Verteilung erfolgreich gespeichert!');
    END
    ELSE WRITELN('DATEIFEHLER!!!!');
    {$I+}
END;

BEGIN
    CLRSCR;
    WRITELN('NOTWENDIG: Startdatensatz mit 1500 Wertepaaren!!!!');
    WRITELN;
    Dateilesen('C:\TP5\SC12\kinetischeEnergieverteilungC13D.DAT');
    Faltung;
    Dateischreiben('C:\TP5\SC12\kinetischeEnergieverteilungC13Dgefaltet.DAT');
    WRITELN;
    WRITELN('Ende mit ENTER!');
    READLN;
END.

```

Literaturverzeichnis

- ALI, I., DÖRNER, R., JAGUTZKI, O., NÜTTGENS, S., MERGEL, V., SPIELBERGER, L., KHAYYAT, K., VOGT, T., BÄUNING, H. (1999), Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **149**, 490-500
- AMIRAV, A., EVEN, U., JORTNER, J. (1980), Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams, *Chem. Phys.*, **51**, 31-42
- ANDREWS, L., FREDERICK, D. L. (1969), Infrared Spectra of the Dichloro- and Dibromophosphinyl Radicals in Solid Argon, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2774-2778
- AQUILANTI, V., ASCENZI, D., CASTRO VÍTORES, M. DE, PIRANI, F., CAPPELLETTI, D. (1999), A quantum mechanical view of molecular alignment and cooling in seeded supersonic expansions, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2620-2632
- AREPALLI, S., PRESSER, N., ROBIE, D., GORDON, R. J. (1985), Detection of Cl atoms and HCl molecules by resonantly enhanced multiphoton ionization, *Chem. Phys. Lett.*, **118**, 88-92
- ASCENZI, D., REGAN, P. M., ORR-EWING, A. J. (1999), The ultraviolet photodissociation of DCl: H/D isotope effects on the $\text{Cl}(^2\text{P})$ atom spin-orbit branching, *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 477-484
- ASHFOLD, M. N. R., HOWE, J. D. (1994), Multiphoton spectroscopy of molecular species, *Ann. Rev. phys. Chem.*, **45**, 57-82
- ATKINS, P. W. (1990), *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim
- ATKINSON, R., BAULCH, D. L., COX, R. A., CROWLEY, J. N., HAMPSON, R. F., HYNES, R. G., JENKIN, M. E., ROSSI, M. J., TROE, J. (2004), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461-1738
- AU, J. W., BRION, C. E. (1997), Quantitative studies of the photoabsorption and photoionization of PCl_3 in the valence and inner (P 2p, 2s; Cl 2p, 2s) shell regions, *Chemical Physics*, **218**, 87-107
- AUSTEN, M. A., ERIKSSON, L. A., BOYD, R. J. (1994), A density functional theory study of the free radicals NH_2 , NF_2 , NCl_2 , PH_2 , PF_2 , and PCl_2 , *Can. J. Chem.*, **72**, 695-704
- BARONAVSKI, A. P., DONNELLY, V. M., McDONALD, J. R. (1979), Multiphoton Vacuum UV Photodissociation of Simple Polyatomic Molecules, *Springer Series in Chem. Phys.*, **6**, 213-128
- BARONAVSKI, A. P., McDONALD, J. R. (1978), Multiphoton Vacuum Ultraviolet Laser Dissociation of CH_3Br – Analysis of Chemiluminescent Products, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 369-372
- BAUMFALK, R., BUCK, U., FRISCHKORN, C., NAHLER, N. H., HÜWEL, L. (1999), Photodissociation of HBr molecules and clusters: Anisotropy parameters, branching ratios, and kinetic energy distributions, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2595-2605
- BINNEWIES, M. (1983), Bildung und Stabilität von gasförmigem PSCl , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **507**, 66-69
- BINNEWIES, M., SOLOUKI, B., BOCK, H., BECHERER, R., AHLRICHS, R. (1984), $\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$ und $\text{S}=\text{P}-\text{Cl}$: Ionisation in der Gasphase, *Angew. Chem.*, **96**, 704-705
- BRACEWELL, R. N. (1986); *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill, New York, S. 262
- BRACKER, A. S., WOUTERS, E. R., SUITS, A. G., LEE, Y. T., VASYUTINSKII, O. S. (1998), Observation of Coherent and Incoherent Dissociation Mechanisms in the Angular Distribution of Atomic Photofragment Alignment, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1626-1629
- BRAMWELL, M. J., HUGHES, C., JAEGER, S. E., WHITEHEAD, J. C. (1994), The 248 nm photolysis of phosphorus trichloride and phosphorus tribromide, *Chemical Physics*, **183**, 127-134
- BRAMWELL, M. J., JAEGER, S. E., WHITEHEAD, J. C. (1992), The 193 nm photolysis of phosphorus trichloride and phosphorus tribromide, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 547-551

- BROWNSWORD, R. A., HILLENKAMP, M., LAURENT, T., VATSA, R. K., VOLPP, H.-R., WOLFRUM, J. (1997a), Photodissociation Dynamics of CHF_2Cl after Photoexcitation at the Lyman- α Wavelength (121.6 nm), *J. Phys. Chem. A*, **101**, 995-999
- BROWNSWORD, R. A., HILLENKAMP, M., LAURENT, T., VATSA, R. K., VOLPP, H.-R., WOLFRUM, J. (1997b), Photodissociation dynamics of the chloromethanes at the Lyman- α wavelength (121.6 nm), *J. Chem. Phys.*, **106**, 1359-1366
- BRUM, J. L., HUDGENS, J. W. (1994), Multiphoton Ionization Spectroscopy of PCl_2 Radicals: Observation of Two Rydberg States, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5587-5590
- BUENZLI, J. C., FROST, D. C., MCDOWELL, C. A. (1973), Photoelectron spectra of phosphoryl and thiophosphoryl chlorides and bromides, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1**, 481-491
- BUSCH, G. E., CORNELIUS, J. F., MAHONEY, R. T., MORSE, R. I., SCHLOSSER, D. W., WILSON, K. R. (1970), Photofragment Spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1066-1073
- BUSCH, G. E., WILSON, K. R. (1972), Triatomic photofragment spectra. II. Angular distribution from nitrogen dioxide photodissociation, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3638-3654
- BUSCH, K. (2004), Space Charge in Mass Spectrometry, *Spectroscopy*, **19**(6), 35-38
- CALLAGHAN, R., AREPALLI, S., GORDON, R. J. (1987), Resonantly enhanced two-photon spectroscopy of HCl and DCl in the 77 000-87 000 cm^{-1} region; *J. Chem. Phys.*, **86**, 5273-5280
- CAO, J., LOOCK, H. P., QIAN, C. X. W. (1994), Non-adiabtic photodissociation dynamics of BrCl, *Can. J. Chem.*, **72**, 758-761
- CARLSON, T. A., MCGUIRE, G. E., JONAS, A. E., CHENG, K. L., ANDERSON, C. P., LU, C. C., PULLEN, B. P. (1972), Comprehensive Examination of the Angular Distribution of Photoelectron Spectra from Atoms and Molecules, *Electron Spectrosc., Proc. Int. Conf.*, 207-231
- CARLSON, T. A., WHITE, R. M. (1972), Study of the Angular Distribution for the Photoelectron Spectra of Halogen Substituted Methane Molecules, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **54**, 285-291
- CARPENTER, J. H., WALTERS, A., RABBETT, M. D., BAKER, J. G. (1988), The Orientation of the Electric Field Gradient Tensor in Gaseous PCl_3 by Millimeter-Wave and Supersonic-Jet Fourier Transform Microwave Spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.*, **131**, 77-88
- CASTAN, P., ALRIC, A.-M., LABARRE, M.-C., TURPIN, R. (1973), Electronic nature of the phosphorus-sulfur bond in (XYZ)phosphorus-sulfur molecules, *Journal de Chimie Physique*, **70**, 411-416
- CAVELL, R. G. (1975), Core Photoelectron Spectroscopy of Some Volatile Phosphorus Halides, *Inorganic Chemistry*, **14**, 2828-2831
- CHANDLER, D. W., HOUSTON, P. L. (1987), Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445-1447
- CHANDLER, D. W., THOMAN, J. W., HESS, WAYNE P. (1991), Photofragment imaging: The photodissociation of bromomethane, bromoethane and bromoethanol, *Institute of Physics Conference Series*, **114**, 355-358
- CHASE, M. W., JR. (Hrsg.) (1998), NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, Parts I and II, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1-1951
- CHATTORPADHYAY, S., FINDLEY, G. L., MCGILLYNN, S. P. (1981), Photoelectron spectroscopy of phosphites and phosphates, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **24**, 27-36
- CHAU, F. T., KARLSSON, L. (1977), Vibronic Interaction in Molecules and Ions. II. The first order Jahn-Teller interaction and spin-orbit coupling in doubly degenerate electronic states of C_{3v} type molecules, *Physica Scripta*, **16**, 258-267
- CHEN, Y., PEI, L.-S., JIN, J., RAN, Q., CHEN, C.-X., YU, S.-Q., MA, X.-X. (1999), Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectra of the Halogen Atoms, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **08**, 490-495
- CHICHININ, A. I. (1993), Measurement of $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$ quantum yield for the photodissociation of NOCl, ICl, PCl_3 , Cl_2O and COCl_2 , *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 459-463

- CHICHININ, A. I., EINFELD, T. S., GERICKE, K.-H., MAUL, C. (2002), Three-dimensional imaging technique for direct observation of the complete velocity distribution of state-selected photodissociation products, *Rev. Sci. Instr.*, **73**, 1856-1865
- CHICHININ, A. I., EINFELD, T. S., GERICKE, K.-H., MAUL, C. (2003), 3-D Imaging technique – observation of the three-dimensional product momentum distribution. In WHITAKER, B. J. (Hrsg.), *Imaging in Molecular Dynamics*, S. 138-164, Cambridge University Press, Cambridge
- CHICHININ, A., EINFELD, T. S., MAUL, C., GERICKE, K.-H. (2004), Photoionization of NO ($A^2\Sigma^+$, $v = 0, N$) at 226 nm: ion-recoil momentum spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 50-54
- COLTON, R. J., RABALAIS, J. W. (1974), Photoelectron and Electronic Absorption Spectra of SCl_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 and $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **3**, 345-357
- CONDE, G. DEL, BAGUS, P. S., BAUSCHLICHER, C. W. (1977), *Ab initio* SCF MO Calculations on the CH_3Br Molecule, *Theoret. Chim. Acta*, **45**, 121-126
- COX, P. A., EVANS, A. F., ORCHARD, A. F., RICHARDSON, N. V., ROBERTS, P. J. (1972), Simple Quantitative Molecular Orbital Methods used in Connection with Photoelectron Spectroscopy, *Discuss. Faraday Soc.*, **54**, 26-40
- COXON, J. A., WICKRAMAARATCHI, M. A. (1977), Visible and Near Infrared Emission Spectra of PCl Excited in the Reaction of $\text{Ar}(^3P_{2,0})$ with PCl_3 , *J. Mol. Spectrosc.*, **68**, 372-387
- DAVIS, R. W., GERRY, M. C. L. (1977), The quadratic potential function and average structure of sulfur dichloride from its microwave spectrum, *J. Mol. Spectrosc.*, **65**, 455-473
- DEMAISON, J., DUBRULLE, A., BOUCHER, D., BURIE, J. (1977), High resolution millimeter-wave spectrum of methyl bromide. Spin-rotation and nuclear shielding tensors of bromine, *J. Chem. Phys.*, **67**, 254-257
- DEMTRÖDER, W., FOTH, H.-J. (1987), Molecular spectroscopy in cold jets, *Phys. Bl.*, **43**, 7-13
- DEPAUL, S., PULLMAN, D., FRIEDRICH, B. (1993), A pocket model of seeded supersonic beams, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2167-2171
- DESSLER, A. (2000), *The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone*, 1. Auflage, Academic Press, London, San Diego
- DITTMER, G., NIEMANN, U. (1982), Thermodynamic Properties of Gaseous Non-metallic Main Group Element Halides, Oxyhalides and Oxides, *Philips Journal of Research*, **37**, 1-30
- DONOVAN, R. J., HUSAIN, D., JACKSON, P. T. (1968), Transient species in the photolysis of sulfur monochloride, including $\text{S}_2(a^1\Delta_g)$, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1798-1805
- DOUGLAS, A. E., GREENING, F. R. (1979), The electronic spectra of HCl and HF , *Can. J. Phys.*, **57**, 1650-1661
- DRESCHER, M., BROCKHINKE, A., BÖWERING, N., HEINZMANN, U., LEFEBVRE-BRION, H. (1993), Rotationally resolved single-photon ionization of HCl and DCl , *J. Chem. Phys.*, **99**, 2300-2306
- DROWART, J., MYERS, C. E., SZWARC, R., VANDER AUWERA-MAHIEU, A., UY, O. M. (1973), The dissociation energies of the molecules PS , PSe and PTe , *High Temp. Sci.*, **5**, 482-488
- EDWARDS, T. H., BRODERSON, S. (1975), Determination of A_0 of bromomethane from its Raman spectrum, *J. Mol. Spectrosc.*, **56**, 376-385
- EINFELD, T. S. (2002), *Photodissociation Dynamics of Chlorine Containing Molecules: First Applications of a Novel 3D Imaging Technique*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- EINFELD, T. S., MAUL, C., GERICKE, K.-H., CHICHININ, A. (2002), Competing dissociation channels in the photolysis of S_2Cl_2 at 235 nm, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4214-4219
- EPPINK, A. T. J. B., PARKER, D. H. (1997), Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477-3484

- EPPINK, A. T. J. B., WU, SHIOU-MIN, WHITAKER, B. J. (2003), Reconstruction Methods. In WHITAKER, B. J. (Hrsg.), *Imaging in Molecular Dynamics*, S. 65-112, Cambridge University Press, Cambridge
- FEHÉR, F., MÜNZNER, H. (1963), Ultraviolett-Absorptionsspektren kettenförmiger Schwefelverbindungen, *Ber.*, **96**, 1131-1149
- FIELD, T. A., ELAND, J. H. D. (1999), The fragmentation dynamics of CS_2^{2+} , *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 144-150
- GERICKE, K.-H., KLEE, S., COMES, F. J., DIXON, R. N. (1986), Dynamics of H_2O_2 photodissociation: OH product state and momentum distribution characterized by sub-Doppler and polarization spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4463-4479
- GHOLIVAND, K., ESLAMI, A. (1996), Is Sulfur Dichloride Unstable? A Direct Experimental Answer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **116**, 269-281
- GILLOTAY, D., SIMON, P. C. (1988), Ultraviolet absorption cross-sections of methyl bromide at stratospheric temperatures, *Annales Geophysicae*, 1988, 6, 211-215
- GMELIN Institut (1973), GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 12: Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 2: Verbindungen von Schwefel (Fortsetzung), Selen, Tellur, GMELIN Institut, 219ff.
- GMELIN Institut (1965), GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor, Teil C, Verlag Chemie, Weinheim
- GOUGOUSI, T., SAMARTZIS, P. C., KITSOPOULOS, T. N. (1998), Photodissociation study of CH_3Br in the first continuum, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5742-5746
- GRANER, G. (1981), The Methyl Bromide Molecule: A Critical Consideration of Perturbations in Spectra, *J. Mol. Spectrosc.*, **90**, 394-438
- GREEN, D. S., WALLACE, S. C. (1992), Two-photon spectroscopy, Rydberg~valence interactions, and superexcited state dissociation of HCl probed by resonance enhanced multiphoton ionization, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5857-5877
- GURVICH, L. V., VEYTS, I. V., ALCOCK, C. B. (Hrsg.) (1989), Thermodynamic Properties of Individual Substances, 4th Edition, Volume 1, Part 2, Tables, Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London
- GUTSEV, G. L. (1992), A Density Functional Investigation of the Structure of Sulfur Chlorides SCl_n and SCl_n^- ($n = 1 - 6$), *J. Phys. Chem.*, **96**, 10242-10246
- GUTSEV, G. L. (1994), A theoretical study on the structure and stability of the PCl_n and PCl_n^- series, $n = 1-6$, *Chem. Phys.*, **179**, 325-339
- HALMANN, M. (1963), Far-ultraviolet Absorption Spectra of Phosphorus Compounds in the Gas Phase, *Journal of the Chemical Society*, 2853-2856
- HARRIS, DANIEL C., BERTOLUCCI, MICHAEL D. (1989), Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publications, New York
- HEDBERG, K., IWASAKI, M. (1962), Effect of temperature on the structure of gaseous molecules. Molecular structure of PCl_3 at 300 and 505 K, *J. Chem. Phys.*, **36**, 589-594
- HERMANN, H. W., LEONE, S. R. (1982a), Photofragment infrared emission spectroscopy: Vibrational progression and potential parameters of the CH_3 (ν_2) "umbrella" mode, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4759-4765
- HERMANN, HEINZ W., LEONE, STEPHEN R., (1982b), Photofragmentation dynamics of CH_3I at 248 and 266 nm: Vibrational distributions in the $\text{CH}_3(\nu_2)$ "umbrella" mode, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4766-4774
- HERZBERG, G. (1945), Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York
- HERZBERG, G. (1950), Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2. Auflage, Van Nostrand Reinhold Company, New York
- HERZBERG, G. (1966), Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York

- HERZBERG, G. (1973), Einführung in die Molekülspektroskopie. Die Spektren und Strukturen von einfachen freien Radikalen, Steinkopff Verlag, Darmstadt
- HESS, W. P., CHANDLER, D. W., THOMAN, J. W. (1992), Photofragment imaging: the 205-nm photodissociation of CH₃ Br and CD₃Br, *Chem. Phys.*, **163**, 277-286
- HOUSTON, P. L. (1987), Vector Correlations in Photodissociation Dynamics, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5388-5397
- HOWE, J. D., ASHFOLD, M. N. R., MORGAN, R. A., WESTERN, C. M., BUMA, W. J., MILAN, J. B., LANGE, C. A. DE (1995), Observation of the SCl Radical by Resonance-enhanced Multiphoton Ionisation Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(5), 773-780
- HUBER, K. P., HERZBERG, G. (1979), Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York
- HUDGENS, J. W., DIGIUSEPPE, T. G., LIN, M. C. (1983), Two photon resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy and state assignments of the methyl radical, *J. Chem. Phys.*, **79**, 571-582
- ISHIGURO, E., IWATA, S., MIKUNI, A., SUZUKI, Y., KANAMORI, H., SASAKI, T. (1987), The high-resolution photoabsorption spectra of PH₃, PF₃, PCl₃ and PBr₃ in the XUV region, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 4725-4739
- ISHIWATA, T., ISHIGURO, A., OBI, K. (1991), Optical-optical double resonance spectroscopy of molecular chlorine: analysis of the A³Π_(1u)-X¹Σ_g⁺ system, *J. Mol. Spectrosc.*, **147**, 300-320
- JACOX, M. E. (1994), Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph, **3**, 1-461
- JACOX, M. E. (1998), Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules: supplement A, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **27**(2), 115-393
- JACOX, M. E. (2003), Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules: supplement B, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **32**(1), 1-441
- JAGUTZKI, O. (1994), Entwicklung eines Rückstoßionenimpulsspektrometers zur Untersuchung der Dynamik im Heliumatom, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main
- JAGUTZKI, O., MERGEL, V., ULLMANN-PFLEGER, K., SPIELBERGER, L., DÖRNER, R., SCHMIDT-BÖCKING, H. (2002), A broad-application microchannel-plate detector system for advanced particle or photon detection tasks: large area imaging, precise multi-hit timing information and high detection rate, *Nucl. Instrum. Methods A*, **447**, 244-249
- JAGUTZKI, O., MERGEL, V., ULLMANN-PFLEGER, K., SPIELBERGER, L., MEYER, U., DÖRNER, R., SCHMIDT-BÖCKING, H. (1998), Fast position and time resolved read-out of micro-channel plates with the delay line technique for single particle and photon detection, Proceedings in Imaging spectroscopy IV, 322, San Diego, California
- JONAH, C. (1971), Effect of rotation and thermal velocity on the anisotropy in photodissociation spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1915-1922
- KAUFEL, R., VAHL, G., MINKWITZ, R., BAUMGÄRTEL, H. (1981), Die Photoionenspektren von SCl₂, S₂Cl₂ und S₂Br₂, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 207-217
- KAWAGUCHI, K. (2001), High-resolution Fourier transform infrared spectra of CH₃ ν₃ and CH₂D ν₄ bands, *Can. J. Phys.*, **79**, 449-459
- KEHE, S., DEAKYNE, C. A., LIEBMAN, J. F. (1997), G2 Prediction of the Enthalpies of Formation for some Diatomic Cations and Neutrals, *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, **14**, 136-140
- KENNER, R. D., HAAK, H. K., STUHL, F. (1986), Cl₂ and HCl emissions in the ArF-laser photolyses of chlorinated compounds: Identification and mechanism of generation, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1915-1923
- KIMURA, M., SUEOKA, O., MAKOCHEKANWA, C., KAWATE, H., KAWADA, M. (2001), A comparative study of electron and positron scattering from molecules. IV. CH₃Cl, CH₃Br, and CH₃I molecules, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7442-7449
- LAMBERT, H. M., DAGDIGIAN, P. J., ALEXANDER, M. H. (1998), Spin-orbit branching in the photofragmentation of HCl at

long wavelength, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4460-4466

LAMPTON, M. (1981), The Microchannel Image Intensifier, *Scient. Am.*, **245**(5), 46-55

LAMPTON, M., SIEGMUND, O., RAFFANTI, R. (1987), Delay line anodes for microchannel-plate spectrometers, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 2298-2305

LATIFZADEH, L., BALASUBRAMANIAN, K. (1995), Electronic states of PCl_2 and PCl_2^+ , *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 13-20

LEROY, G., TEMSAMANI, D., RIFFI, WILANTE, C., DEWISPELAERE, J.-P. (1994), Determination of bond energy terms in phosphorus containing compounds, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **309**, 113-119

LEVCHENKO, S. V., KRYLOV, A. I. (2001), Electronic structure of halogen-substituted methyl radicals: Excited states of CH_2Cl and CH_2F , *J. Chem. Phys.*, **115**, 7485-7494

LIDE, D. R., FREDERIKSE, H. P. R. (Hrsg.) (1997), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, CRC Press Inc., Boca Raton

LIU, Z. F., CUTLER, J. N., BANCROFT, G. M., TAN, K. H. (1992), Crystal field splittings of continuum d orbitals. A comparative study on the L2,3 edge x-ray absorption spectra of Si, P and S compounds, *Chemical Physics*, **168**, 133-144

LIYANAGE, R., YANG, Y., HASHIMOTO, S., GORDON, R. J., FIELD, R. W. (1995), Electronic control of the spin-orbit branching ratio in the photodissociation and predissociation of HCl, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6811-6814

LOOCK, H.-P., QIAN, C. X. W. (1998), Photodissociation studies on nitrosyl bromide: I. Photofragment spectroscopy and electronic structure, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3178-3186

MACHADO, F. B. C., RESENDE, S. M., ORNELLAS, F. R. (2002), What is so mysterious about the electronic states of SCl_2 , *Molecular Physics*, **100**, 699-704

MARIC, D., BURROWS, J. P., MELLER, R., MOORTGAT, G. K. (1993), A study of the UV-visible absorption spectrum of molecular chlorine, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **70**, 205-214

MARTIN, W. C., SUGAR, J., MUSGROVE, A. et al. (2004), NIST Atomic Spectra Database, Physics Laboratory, National Institute of Standards and Technology, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd

MATSUMI, Y., TONOKURA, K., KAWASAKI, M., IBUKI, T. (1990), Photodissociation of hydrogen chloride and hydrogen bromide, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7981-7985

MATSUMI, Y., TONOKURA, K., KAWASAKI, M. (1992), Fine-structure branching ratios and Doppler profiles of atomic chlorine ($^2\text{P}_j$) photofragments from photodissociation of the chlorine molecule near and in the ultraviolet region, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1065-1071

MAUL, C. (1995), Konkurrierende Dynamik beim Dreikörperzerfall von Molekülen, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main

MAUL, C., GERICKE, K.-H. (1997), Photo induced three body decay, *International Reviews in Physical Chemistry*, **16**, 1-79

McGIVERN, W. S., DERECSKEI-KOVACS, A., NORTH, S. W. (2000a), Computationally Efficient Methodology to Calculate C-H and C-X (X = F, Cl, and Br) Bond Dissociation Energies in Haloalkanes, *J. Phys. Chem.*, **104**, 436-442

McGIVERN, W. S., DERECSKEI-KOVACS, A., NORTH, S. W. (2000b), Computationally Efficient Methodology to Calculate C-H and C-X (X = F, Cl, and Br) Bond Dissociation Energies in Haloalkanes, Additions and Corrections, *J. Phys. Chem.*, **104**, 7916

MELCHIOR, A., KNUPFER, P., BAR, I., ROSENWAKS, S., LAURENT, T., VOLPP, H.-R., WOLFRUM, J. (1996), Photodissociation of CHF_2Cl at 193 nm: H/Cl and $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})/\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ Branching Ratios, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13375-13380

MILLER, D. R. (1992), Free Jet Sources. In Scoles, G. (Hrsg.), *Atomic and Molecular Beam Methods*, Volume 2, Oxford University Press, Oxford

MÜLLER, U., ECKERT, T., BRAUN, M., HELM, H. (1999), Fragment Correlation in the Three-Body Breakup of Triatomic

Hydrogen, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2718-2721

MULLIKEN, R. S. (1940), Intensities in molecular electronic spectra. X. Calculations on mixed-halogen, hydrogen halide, alkyl halide, and hydroxyl spectra, *J. Chem. Phys.*, **8**, 382-395

MULLIKEN, R. S. (1942), Nature of electronic levels in ultraviolet spectra of hydrogen and alkyl halides, *Phys. Rev.*, **61**, 277-283

MULLIKEN, R. S., TELLER, E. (1942), Interpretation of the methyl iodide absorption bands near λ 2000, *Phys. Rev.*, **61**, 283-296

NGUYEN, M. T. (1986) *Ab initio* calculations on low-lying electronic states of the PX , PX^+ and PX^- species ($X = H, F$ and Cl), *Molecular Physics*, **59**, 547-558

NYQUIST, R. A. (1987), Spectra Structure Correlations for Phosphorus Trihalides, Thiophosphoryl Halides, and Phosphoryl Halides, *Applied Spectroscopy*, **41**, 272-279

OKABE, H. (1978), Photochemistry of Small Molecules, Wiley, New York

OLNEY, T. N., COOPER, G., CHAN, W. F., BURTON, G. R., BRION, C. E., TAN, K. H. (1997), Absolute photoabsorption and photoionization studies of methyl bromide using dipole electron impact and synchrotron radiation PES techniques, *Chem. Phys.*, **218**, 127-149

PADDISON, S., TSCHUIKOW-ROUX, E. (1998), Structures, Vibrational Frequencies, Thermodynamic Properties, and Bond Dissociation Energies of the Bromomethanes and Bromomethyl Radicals: an *Ab Initio* Study, *J. Phys. Chem.*, **102**, 6191-6199

PAPAKONDYLIS, A., MAVRIDIS, A., METROPOULOS, A. (1995), Thoretical Study of the Electronic and Geometrical Structure of Ground and Low-Lying States of NCl_2 , PCl_2 , NCl , and PCl Radicals, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10759-10765

PARK, J., LEE, Y., FLYNN, G. W. (1991), Tunable diode laser probe of chlorine atoms produced from the photodissociation of a number of molecular precursors, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 441-449

PEI, L.-S., CHEN, Y., ZHOU, H., RAN, Q., JIN, J., CHEN, C.-X., MA, X.-X. (1999), Dynamics of Two-Photon Dissociation of PCl_3 in the Range of 265 - 285 nm, *Acta Physica Sinica*, **48**, 44-48

PEN'KOVSKII, V. V., MUELLER, A. (1976), Quantum chemical study of Phosphoryl Halides and Thiophosphoryl Halides, *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, **12**, 452-460

PERRY, W. B., SCHAAF, T. F., JOLLY, W. L. (1975), A X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Charge Distributions in Tetravalent Compounds of Nitrogen and Phosphorus, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4899-4905

PIRANI, F., CAPPELLETTI, D., BARTOLOMEI, M., AQUILANTI, V., SCOTONI, M., VESCOVI, M., ASCENZI, D., BASSI, D. (2001), Orientation of Benzene in Supersonic Expansions, Probed by IR-Laser Absorption and by Molecular Beam Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5035-5038

POE, E. A. (1992), Der Rabe, Übertragung von H. WOLLSCHLÄGER, 4. Auflage, Insel Verlag, Frankfurt a. M.

PRUDHOMME, J.-C., MONGIN, J., MALICET, J., GUENEBAUT, H. (1970), Flash photolysis of thiophosphoryl chloride, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C: Sciences Chimiques*, **271**, 31-33

REGAN, P. M., LANGFORD, S. R., ASCENZI, D., COOK, P. A., ORR-EWING, A. J., ASHFOLD, M. N. R. (1999), Spin-orbit branching in $Cl(^2P)$ atoms produced by ultraviolet photodissociation of HCl , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3247-3251

ROSSER, R. J., WHITT, F. R., (1960), Development of a Large-scale Distillation Process for Purifying Crude Sulphur Dichloride. I. Laboratory Scale Investigations, *J. Appl. Chem.*, **10**, 229-237

ROTH, M. (2001), Untersuchung photoinduzierter Dreikörperzerfälle am Beispiel von Cl_2O und $SOCl_2$, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

ROTH, M., MAUL, C., GERICKE, K.-H. (2004), Photodissociation Dynamics of Cl_2O : Interpretation of Electronic Transitions, *J. Phys. Chem.*, **108**, 7954-7964

- ROXLO, C., MANDL, A. (1980), Vacuum ultraviolet absorption cross sections for halogen containing molecules, *J. Appl. Phys.*, **51**, 2969-2972
- SAMARTZIS, P. C., SAKELLARIOU, I., GOUGOUSI, T., KITSOPOULOS, T. N. (1997), Photofragmentation study of Cl₂ using ion imaging, *J. Chem. Phys.*, **107**, 43-48
- SCHÄFER, L., GÖDECKE, N., OTT, O., MAUL, C., GERICKE, K.-H., SHTERNIN, P. S., ORLENKO, E. V., VASYUTINSKII, O. S. (2004), Recoil velocity-dependent spin-orbit state distribution of chlorine photofragments, *Chem. Phys.*, **301**, 213-224
- SCHNIEDER, L., MEIER, W., WELGE, K. H., ASHFOLD, M. N. R., WESTERN, C. M. (1990), Photodissociation dynamics of H₂S at 121.6 nm and a determination of the potential energy function of SH(A ²Σ⁺), *J. Chem. Phys.*, **92**, 7027-7037
- SCHNOECKEL, H., LAKENBRINK, M. (1983), IR- und Ramanspektrum von matrixisoliertem PSCl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **507**, 70-76
- SEDELETSKII, YU. V., VOLKOV, S. V., VOLKOV, V. B., FOKINA, Z. A. (1977), Electronic structure of sulfur chloride molecules (S₂Cl₂, SCl₂, and SCl₄), *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, **13**, 220-226
- SEE, R. F., DUTOI, A. D., MCCONNELL, K. W., NAYLOR, R. M. (2001), Geometry of Simple Molecules: Nonbonded Interactions, Not Bonding Orbitals, and Primarily Determine Observed Geometries, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2839-2848
- SHAGIDULLIN, R. R., CHERNOVA, A. V., NURETDINOV, I. A., DOROZHKINA, G. M., BAYANDINA, E. V. (1975), The UV Spectra of Thiophosphoryl Compounds, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **222**, 897-900
- SHIMANOCHI, T. (1972a), Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I, National Bureau of Standards, 1-160
- SHIMANOCHI, T. (1972b), Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**(3), 993-1102
- SHOLD, D. M., REBBERT, R. E. (1978), The photochemistry of methyl chloride, *J. Photochem.*, **9**, 499-517
- SHPAK, A. P., UVAROV, V. N., PEKHNO, V. I., VOLKOV, S. V., URUBKOV, I. V., ALEKSANDROVA, N. G., FILIPPOV, A. S. (2002), Electronic Structure of Chalcogen Dichlorides ECl₂ (E = S, Se, Te), *Theoretical and Experimental Chemistry*, **38**, 1-7
- SOBOTKA, S. E., WILLIAMS, M. B. (1988), Delay line readout of microchannel plates, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **35**, 348-351
- SODHI, R. N. S., BRION, C. E. (1985), Electronic Excitations in Phosphorus-Containing Molecules. I. Inner Shell Electron Energy Loss Spectra of PH₃, P(CH₃)₃, PF₃ and PCl₃, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **37**, 97-123
- SOLOUKI, B., ROSMUS, P., BOCK, H. (1974), Photoelectron Spectra and Molecular Properties. SCl₂-Ionization Potentials and Ab Initio SCF Calculations, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 20-24
- SPEITH, R. S., NIEMANN, R., TIEMANN, E. (1998), Photodissociation of S₂Cl₂: state-specific detection of atomic and molecular sulphur, *Chem. Phys.*, **229**, 309-323
- STROH, K., KOLLER, U. (2004), FCKW und FCKW-Ersatzstoffe, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg, http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/fckw_2004.pdf
- STULL, D. R. (1947), Vapor Pressure of Pure Substances Organic Compounds, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517-540
- TAI, G., VERMA, R. D. (1996), A new electronic transition of the PCl molecule, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 1381-1384
- TAKACS, G. A. (1978), Heats of Formation and Bond Dissociation Energies of Some Simple Sulfur- and Halogen-Containing Molecules, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **23**, 174-175
- TAM, S., MACLER, M., FAJARDO, M. E. (1997), Matrix isolation spectroscopy of laser ablated carbon species in Ne, D₂, and H₂ matrices, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8955-8963
- TAO, H.-S., DIEBOLD, U., SHINN, N. D., MADEY, T. E. (1997), Decomposition of P(CH₃)₃ on Ru(0001): comparison with PH₃ and PCl₃, *Surface Science*, **375**, 257-267

- TELLINGHUISEN, J., CHAKRABORTY, D. K. (1987), Identification and Analysis of the D' \rightarrow A' Transition in the Emission Spectrum of Cl₂, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 565-570
- TIEMANN, E., KANAMORI, H., HIROTA, E. (1988), Diode laser spectroscopy for monitoring the yield of metastable Cl from photodissociation of simple molecules, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2457-2468
- TIEMANN, E., KANAMORI, H., HIROTA, E. (1989), Infrared Diode Laser Spectroscopy of SCl Generated by the Photolysis of S₂Cl₂ and SCl₂, *J. Mol. Spectrosc.*, **137**, 278-285
- TONOKURA, K., DANIELS, L. B., SUZUKI, T., YAMASHITA, K. (1997), C-Cl Bond Rupture in Ultraviolet Photodissociation of Vinyl Chloride, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7754-7764
- TONOKURA, K., MATSUMI, Y., KAWASAKI, M., TASAKI, S., BERSOHN, R. (1992), Photodissociation of hydrogen chloride at 157 nm and 193 nm: Angular distributions of hydrogen atoms and fine-structure branching ratios of chlorine atoms in the ²P_j levels, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8210-8215
- TOOMES, R. L., SAMARTZIS, P. C., RAKITZIS, T. P., KITSOPOULOS, T. N. (2004), Slice imaging of H-atom photofragments: effects of the REMPI detection process on the observed velocity distributions, *Chem. Phys.*, **301**, 209-212
- TROTT-KRIEGESKORTE, G. (2005), mündliche Mitteilung
- UNDERWOOD, J. G., POWIS, I. (2000), Photofragmentation of CH₃Br in the red wing of the first continuum absorption band, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 747-756
- VEEN, G. N. A. VAN, BALLER, T., VRIES, A. E. DE (1985), Photofragmentation of CH₃Br in the A Band, *Chem. Phys.*, **92**, 59-65
- WEDLER, G. (1997), Lehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim
- WHITAKER, B. J. (1993), Photo-Ion Imaging and Future Directions in Reactive Scattering, *Research in Chemical Kinetics*, **1**, 307-346
- WILLIAMS, Q., SHERIDAN, J., GORDY, W. (1952), Microwave spectra and molecular structures of phosphorus oxyfluoride, phosphorus thiofluoride, phosphorus oxychloride, and phosphorus thiocloride, *J. Chem. Phys.*, **20**, 164-167
- World Meteorol. Organization (WMO) (1999), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Executive Summary, March 1999, <http://www.al.noaa.gov/WWWHDPubDocs/Assessment98.html>
- XIN, M., CHIU, L.-Y. C., LI, D., PAN, Y.-K. (1984), Calculations of Photoelectron Spectra of the Trihalides of Group V Elements, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **33**, 93-105
- XU, Z., KOPLITZ, B., WITTIG, C. (1988), Determining Reaction Pathways and Spin-Orbit Populations in the Photodissociation of HBr and HI Using Velocity-Aligned Doppler Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5518-5523
- YOKOYAMA, A., TAKAYANAGI, T. (1999), Rotational and vibrational energy distributions of HCl produced by three- and four-center eliminations of HCl from halogenated ethanes, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 48-54
- ZAHEDI, M., HARRISON, J. A., NIBLER, J. W. (1994), 266 nm CH₃I photodissociation: CH₃ spectra and population distributions by coherent Raman spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4043-4055
- ZARE, R. N. (1972), Photoejection dynamics, *Mol. Photochem.*, **4**, 1-37
- ZUEV, M. B., CARKIN, O. P., CHERNOVA, A. V., SHAGIDULLIN, R. R. (1977), Nature of the bond and electron transitions in a chalcophosphoryl group, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **234**, 361-364
- ZVEREV, V. V., VILESOV, F. I., VOVNA, V. I., LOPATIN, S. N., KITAEV, Y. P. (1975), Photoelectronic spectra and intramolecular interactions in compounds of tetracoordinated phosphorus, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **5**, 1051-1057

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke danke ich für die Ermöglichung, diese Arbeit anzufertigen, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die Vermittlung einer anderen Weltsicht.

Bei Herrn Prof. Dr. Peter Jomo Walla bedanke ich mich für die spontane Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Christof Maul gilt mein ganz spezieller Dank für seinen „magischen“ Einfluß auf die Apparaturen, die vielen kleinen und großen von ihm erlernten Erkenntnisse und die kritische Manuskriptdurchsicht.

Frau Dipl.-Chem. Gundula Trott-Kriegeskorte danke ich für die intensive und fruchtbare Zusammenarbeit sowie die fortwährende Ermutigung.

Herrn Dr. Wolfgang Roth danke ich für die vielen praktischen Hilfestellungen, die er mir angedeihen ließ.

Frau Dr. Raluca Niesner sei für den Einblick in die höhere Mathematik gedankt.

Herrn Prof. Dr. Oleg S. Vasyutinskii und Herrn Dr. Alexei I. Chichinin danke ich für die anregende Projektarbeit und die vielen Ideen.

Frau Kirsten-Ilona Talk möchte ich für ihre große Hilfsbereitschaft und besonders für die Literaturbeschaffung danken.

Für die angefertigten vorzüglichen Glas-, Mechanik- und Elektroarbeiten möchte ich Herrn Hans-Joachim Röthing, Herrn Peter Ahrens, Herrn Thorsten Himstedt, Herrn Manfred Hilpert und Herrn Bernd Sladeczek danken.

Der Arbeitsgruppe sei für die gute Arbeitsatmosphäre gedankt.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Oliver Bartels, Adrian Constantinescu, Stephan Kipp und Marius Schrader danke ich für die so freundliche Aufnahme in einer schweren Zeit.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mich stets unterstützt und aufgemuntert haben.

Curriculum vitae

Name: Oliver Ott
Geburtstag: 18.03.1974
Geburtsort: Salzgitter-Lebenstedt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung:	1980 – 1984	Grundschule Elbe
	1984 – 1986	Orientierungsstufe Baddeckenstedt
	1986 – 1993	Gymnasium Salzgitter-Bad
	05/1993	Abitur
Ausbildung:	1993 – 1994	Datenverarbeitungskaufmann bei der Preussag Stahl AG
Hochschul- ausbildung:	1994 – 2001	Studium der Chemie an der TU Braunschweig
	10/1996	Diplomvorprüfung
	10/1997 – 12/1997	studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische und
	08/2000 – 10/2000	Theoretische Chemie der TU Braunschweig
	09/2000 – 02/2001	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und
		Theoretische Chemie der TU Braunschweig,
		„Optische in-situ Spektroskopie an NiAl_2O_4 und Co_2SiO_4 “
	03/2001	Diplom
	seit 06/2001	Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische
		Chemie der TU Braunschweig
	06/2001 – 02/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
		Physikalische und Theoretische Chemie
	02/2004 – 11/2004	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische
		und Theoretische Chemie

Publikationen allgemeiner Art:

ULLRICH, K., OTT, O., LANGER, K., BECKER, K. D. (2004), Temperature dependence of the polarized electronic absorption spectra of olivines. Part II – Cobalt-containing olivines, *Phys. Chem. Minerals*, **31**, 247-260

KIPP, S., ZÖLLNER, M., OTT, O., BECKER, K. D. (2004), Reactivity and transport in the system Fe-Si, *Solid State Ionics*, **172**, 407-412

